

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа	Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки	Химическая технология
Отделение школы	Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Твердофазно-спектрофотометрическое определение ртути с использованием дифенилкарбазона

УДК 546.49:543.422.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6В	Посвященная Анжелика Константиновна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Волгина Т. Н.	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З. В.	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король И. С.	К.Х.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сорока Л. С.	К.Х.Н.		

Томск – 2018 г.

Запланированные результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять глубокие естественно-научные, математические и инженерные знания для создания новых материалов
P2	Применять глубокие знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач
P3	Ставить и решать инновационные задачи инженерного анализа, связанные с созданием материалов и изделий
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области создания новых материалов, технологий, производств
P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать глубокие знания по проектному менеджменту для ведения инновационной инженерной деятельности
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя группы, состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за и готовность следовать корпоративной культуре организации
P10	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах устойчивого развития
P11	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

Школа	Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки	Химическая технология
Уровень образования	Магистратура
Отделение школы	Отделение химической инженерии
Период выполнения (осенний / весенний семестр 2017/2018 учебного года)	

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН

выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
30.08.17	1 Проведение литературного поиска по теме работы	5
30.09.17	2 Выбор оптимальных условий	5
30.10.17	3 Подготовка к выступлению на конференции	4
30.12.17	4 Разработка колориметрических сенсоров	5
30.12.17	5 Написание статьи по материалам работы	4
30.03.18	6 Апробирование сенсоров на реальных объектах	5
30.05.18	7 Подготовка к выступлению на конференции	4
31.05.18	8 Написание диссертации	5
15.06.18	9 Подготовка демонстрационных материалов к защите	5

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Волгина Т.Н.	к.х.н.		

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сорока Л. С.	К.Х.Н.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа	Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки	Химическая технология
Отделение школы	Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
Сорока Л. С.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6В	Посвященной Анжелике Константиновне

Тема работы:

Твердофазно-спектрофотометрическое определение ртути с использованием дифенилкарбазона	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№97 38/С, 12.12.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе.	Полиметилметакрилатная матрица. Дифенилкарбазон. Твердофазная спектрофотометрия. Ртуть. Этилмеркурхлорид.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов.	1 Обзор литературы по заданной теме. 2 Характеристика используемых веществ. 3 Нахождение оптимальных параметров для создания оптического датчика. 4 Практическое применение сенсора.

Перечень графического материала.	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
1 Обзор литературы 2 Объекты и методы исследования 3 Результаты и обсуждение	Волгина Татьяна Николаевна
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Криницына Зоя Васильевна
5 Социальная ответственность	Король Ирина Степановна
Приложение	Рыманова Ирина Евгеньевна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском: Обзор литературы	
На английском: Review of literature	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	30.08.2017
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Волгина Т. Н.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6В	Посвященная Анжелика Константиновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6В	Посвященной Анжелике Константиновне

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материальных, технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих.	Цена материальных, технических, человеческих затрат.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1 Предпроектный анализ.	1.1 Потенциальные потребители результатов исследования. 1.2 Оценка готовности проекта к коммерциализации. 1.3 Выбор метода коммерциализации объекта исследования.
2 Инициация проекта.	2.1 Определение целей и содержания проекта. 2.2 Определение внутренних и внешних заинтересованных сторон проекта.
3 Планирование управления научно-техническим проектом.	3.1 Иерархическая структура работ проекта. 3.2 Контрольные события проекта. 3.3 План проекта. 3.4 Бюджет научного исследования. 3.5 Организационная структура проекта. 3.6 Матрица ответственности. 3.7 План управления коммуникациями проекта. 3.8 Реестр рисков проекта.
4 Определение эффективности исследования.	4 Оценка сравнительной эффективности исследования.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	03.04.2018
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З. В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6В	Посвященная Анжелика Константиновна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «Социальная ответственность»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ6В	Посвященной Анжелике Константиновне

Инженерная школа	Природных ресурсов	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

Характеристика объекта исследования и области его применения.	Объект исследования – оптод для определения ртути, который может применяться организациями, ведущими контроль за состоянием окружающей среды.
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1 Производственная безопасность. 1.1 Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения. 1.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации решения.	1 Профессиональная социальная безопасность. 1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования и которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. 1.2 Обоснование мероприятий по защите от действия опасных и вредных факторов.
2 Экологическая безопасность.	2.1 Анализ влияния объекта и процесса исследования на окружающую среду. 2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.
3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.	3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований и которые могут возникнуть при проведении исследований. 3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.
4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	4.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства и организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	05.04.2018
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король И. С.	к.х.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ6В	Посвященная Анжелика Константиновна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа изложена на 137 страницах, включая 19 рисунков, 35 таблиц, 71 источник и 1 приложение.

Ключевые слова: твердофазно-спектрофотометрический анализ, оптосенсор на ионы ртути, полиметилметакрилат, дифенилкарбазон.

Объектом исследования является полимерный датчик с иммобилизированным реагентом для определения ионов ртути.

Целью работы является создание оптического сенсора для твердофазно-спектрофотометрического определения ртути на основе полимерной матрицы.

В процессе выполнения магистерской диссертации проведен анализ существующих методов определения ртути, проверена возможность применения твердофазной спектрофотометрии для определения ионов ртути, подобраны оптимальные условия иммобилизации реагента (время, pH), получены калибровочные зависимости, рассмотрены вопросы ресурсоэффективности и безопасности данного исследования.

В результате исследования разработан колориметрический сенсор на полимерной основе с иммобилизированным дифенилкарбазоном, который может быть использован для визуального определения ионов ртути.

Степень внедрения: разработана экспресс-методика определения ртути в различных объектах.

Область применения: анализ различных объектов на ионы ртути.

Экономическая эффективность/значимость работы: проект эффективен. Разработанный сенсор позволяет без использования дорогостоящего оборудования быстро и просто определять содержание ионов ртути.

Оглавление

Введение.....	12
1 Обзор литературы	16
1.1 Методы определения ртути	16
1.1.1 Спектрометрия	16
1.1.2 Электрохимические методы	22
1.1.3 Флуоресцентные методы.....	24
1.1.4 Колориметрические методы	28
1.2 Химические сенсоры	33
1.2.1 Принцип и технология датчиков.....	36
1.2.2. Конструкция оптического химического датчика	40
1.3 Твердофазная спектрофотометрия.....	42
1.3.1 Периодический метод.....	43
1.3.2 Непрерывный метод	45
2 Объекты и методы исследования	49
2.1 Характеристика веществ	49
2.1.1 Полиметилметакрилат.....	49
2.1.2 Дифенилкарбазон.....	52
2.1.3 Дифенилтиокарбазон.....	53
2.1.4 Ртуть	53
2.1.5 Этилмеркурхлорид.....	55
2.2 Методика модифицирования матрицы.....	56
2.3 Построение калибровочной зависимости.....	56
2.4 Методика определения ртути в модельных объектах.....	57
3 Результаты и обсуждение.....	58

3.1	Полиметилметакрилатная матрица	58
3.2	Модифицирование матрицы	59
3.3	Калибровка	62
3.4	Применение метода	65
	Выводы	67
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	68
4.1	Предпроектный анализ	68
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	68
4.1.2	Диаграмма Исикавы	69
4.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации	69
4.1.4	Выбор метода коммерциализации объекта исследования...	71
4.2	Инициация проекта	72
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом	74
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта	75
4.3.2	Контрольные события проекта	75
4.3.3	План проекта	75
4.3.4	Бюджет научного исследования	78
4.3.5	Организационная структура проекта	83
4.3.6	Матрица ответственности	84
4.3.7	План управления коммуникациями проекта	84
4.3.8	Реестр рисков проекта	85
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования .	85
4.4.1	Оценка сравнительной эффективности исследования	85

5 Социальная ответственность	88
5.1 Профессиональная социальная безопасность	88
5.2 Анализ вредных и опасных факторов.....	89
5.2.1 Химические факторы.....	89
5.3 Электробезопасность	91
5.4 Физические факторы	94
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	101
5.5.1 Пожарная и взрывная безопасность.....	101
5.6 Охрана окружающей среды	103
Заключение	105
Список публикаций студента	106
Список использованных источников	108
Приложение	116

Введение

Антропогенное выделение тяжелых металлов в окружающую среду стало глобальной проблемой. Загрязнение этими веществами создает серьезные угрозы для здоровья человека и окружающей среды. Поэтому разработка датчиков для мониторинга токсичных металлов очень важна. Исторические методы анализа водных объектов, пищевых продуктов требуют много времени и наличия сложного оборудования. В качестве мощного аналитического инструмента предлагается использовать химические датчики на основе полимерных материалов. Эти сенсоры обладают рядом преимуществ, включая высокую чувствительность, селективность, мобильность, делают возможным проведение анализа в полевых условиях.

К одним из наиболее опасных токсичных веществ относится металлическая ртуть, ртутьсодержащие органические и неорганические соединения [1-8]. Ртуть занимает шестое место в списке опасных соединений среди наиболее токсичных химических веществ. Антропогенные источники ртути широко распространены и включают добычу золота, сжигание твердых отходов, сжигание ископаемого топлива и многочисленные промышленные процессы. Атмосферные выбросы ртути происходят при производстве и потреблении промышленных товаров, удалении отходов и повторных выбросах с водных и наземных поверхностей. На рисунке 1 показаны оценки общих антропогенных выбросов ртути.

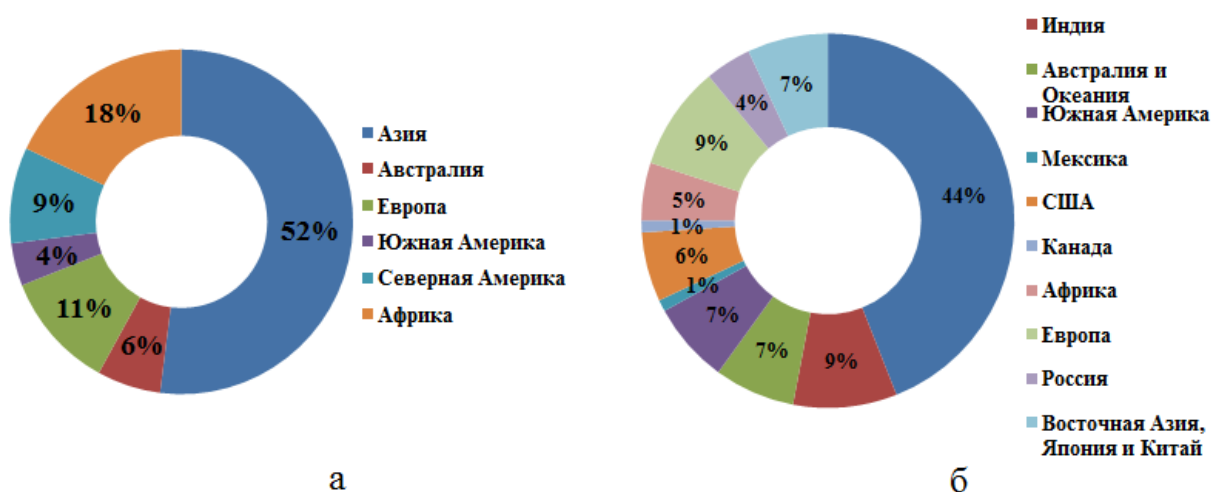


Рисунок 1. Антропогенные выбросы ртути (а) – по континентам (2269 тонн) и (б) – включая страны (2000 тонн).

Некоторые органические соединения ртути могут легко распадаться на неорганические ртутьсодержащие соединения и наоборот: под действием биотических и/или абиотических процессов неорганическая ртуть превращается в более токсичные органические формы [8,9,10]. Наиболее хорошо изучены соединения ртути двух типов [11]:

1. $RHgX$. Эти соединения представляют собой кристаллические вещества, свойства которых зависят от X . Если X – атом или группа, способная к образованию ковалентной связи с ртутью (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^-), то $RHgX$ – неполярное ковалентное соединение, растворимое в органических жидкостях лучше, чем в воде.

2. R_2Hg . Это неполярные, летучие и низкоплавкие твёрдые вещества. Они термически неустойчивы, чувствительны к воздействию света.

Наиболее токсичные соединения ртути: алкил- (метил-, этил-) и фенилпроизводные [12].

Значения ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования следующие [13]:

1. Диэтилртуть – 0,0001 мг/л;
2. Ртуть – 0,0005 мг/л;
3. Этилмеркурхлорид – 0,0001 мг/л.

Актуальность работы. Характерной чертой мирового развития XXI века является активное внедрение в химическую технологию принципов зелёной химии, снижение затрат на различные анализы, усовершенствование методик анализов в сторону повышения простоты. Одним из решений перед наукой поставленных задач стали химические сенсоры – недорогие датчики, простые в изготовлении и использовании, обладающие малым временем отклика и достаточной чувствительностью, позволяющие эффективно решать многие задачи аналитической химии в условиях, когда использование сложных инструментальных методов анализа затруднено или невозможно по различным причинам (из-за необходимости сложной пробоподготовки, особенностей аналитической процедуры, необходимости использования токсичных реагентов, привлечения квалифицированного персонала, и т.д.). Кроме того, химические сенсоры не требуют дорогостоящего оборудования, являются портативными и могут быть легко применены для анализа в полевых условиях в режимах «on-site» и «on-line», а именно, для измерений непосредственно в исследуемом объекте, нуждаясь лишь в переносном измерительном устройстве и часто ограничиваясь небольшим количеством анализируемого образца. Благодаря этим качествам, химические сенсоры стабильно востребованы в различных областях, таких как контроль промышленных процессов, клиническая практика, исследование окружающей среды, тестирование качества товаров общественного потребления и пищевых продуктов и т.д. В последние годы значительно возросло количество исследований, посвященных поиску и изучению новых сенсорных материалов, а также различных подходов, направленных на улучшение аналитических характеристик сенсоров, изготовленных на основе этих материалов. При разработке новых химических сенсоров необходимо уделять внимание ряду параметров, среди которых особенно важен выбор активных компонентов, обеспечивающих отклик устройства на определяемые вещества. Так, синтез соединений с прогнозируемыми свойствами позволил разработать высокоселективные сенсоры для

обнаружения многих веществ. Однако для целого ряда жизненно-важных аналитов (например, загрязнителей, лекарственных препаратов, различных продуктов метаболизма и пр.) существующие сенсоры неэффективны или вовсе отсутствуют, поэтому направленный поиск новых активных компонентов для их определения является актуальной задачей.

Практическая значимость работы заключается в создании оптического сенсора, который позволит быстро и просто проводить анализ различных объектов на содержание ртути. Оптосенсор может найти широкое применение в мониторинге окружающей среды, в лабораторной практике и повседневной жизни.

Целью работы является создание оптического сенсора на основе полимерной матрицы с иммобилизованным реагентом для определения ртути методом твердофазной спектрофотометрии.

Были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать сорбцию органического реагента на полимерную матрицу.
2. Проверить возможность определения ртути методом твёрдофазной спектроскопии.
3. Построить калибровочную зависимость для определения ртути.
4. Применить способ для определения концентрации ртути в модельных объектах.
5. Провести апробацию предложенного метода.

1 Обзор литературы

До сих пор широкое применение имеют следующие традиционные методы определения ртути: атомно-абсорбционная спектроскопия холодного пара, атомно-флуоресцентная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия. В настоящее время активно разрабатываются такие методы, как колориметрия и флуориметрия. Также существуют другие методы, например, электрохимические, но они используются значительно реже.

1.1 Методы определения ртути

1.1.1 Спектрометрия

Целый ряд спектрометрических методов применяется для определения ртути.

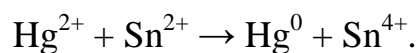
Метод атомно-абсорбционной спектрометрии – один из самых популярных методов для определения ртути практически в любой форме. Метод основан на измерении поглощения атомным паром монохроматического излучения, энергия кванта которого соответствует резонансному переходу в атомах определяемого элемента.

Ртуть обладает уникальным свойством среди металлов – она имеет высокое давление паров при относительно низких температурах, то есть способна поглощать резонансное излучение без нагревания. По этой причине определение ртути атомно-абсорбционной спектрометрией получило название метода холодного пара [14].

Основные стадии проведения анализа методом холодного пара:

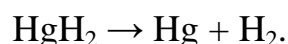
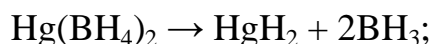
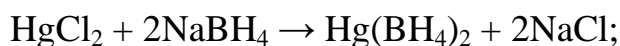
1. Анализируемую пробу растворяют или разлагают в окислительных условиях, в присутствии азотной кислоты или перманганата калия, чтобы ртуть перешла в ионную форму Hg^{2+} .

2. Полученный кислый раствор переносят в реакционный сосуд, который содержит раствор хлорида двухвалентного олова. При этом происходит восстановление растворённой ртути до летучей атомарной формы Hg^0 :



Однако, применение в качестве восстановителя хлорида олова (II) имеет недостатки: токсичность и низкая эффективность при образовании пара ртути [15].

Возможно использование в качестве восстановителя тетрагидробората натрия для образования металлической ртути:



Необходимо отметить, что при восстановлении тетрагидроборатом натрия существует мешающее влияние от переходных металлов, что приводит к снижению чувствительности и воспроизводимости результатов и, как следствие, неверным результатам исследования [16].

3. Далее следует стадия аэрации, при которой атомарная ртуть переводится в газовую фазу потоком инертного газа или воздуха, барботируемого через анализируемую жидкость.

4. Затем проводят детектирование – пары восстановленной ртути с потоком газа-носителя выносятся из реакционного сосуда и после сушки проходят через кварцевую кювету, вдоль оси которой пропускается поток резонансного излучения ртути от ртутной лампы. Амплитуда аналитического сигнала пропорциональна концентрации ртути в растворе.

Разработанные способы определения ртути методом холодного пара осуществляются в основном следующим образом: для получения ионов ртути (II) проба подвергается воздействию:

А) деструктирующих реагентов (серная, азотная кислоты, пероксид водорода);

Б) ультразвука;

В) микроволнового излучения.

Затем проводится концентрирование ртути (чаще всего методом адсорбции, после этого необходимо провести выделение ртути из

адсорбента), далее раствор помещается в прибор, где под действием реагентов (хлорида олова (II) или боргидрида натрия) происходит восстановление ртути. Затем через жидкость продувают инертный газ. Инертный газ переносит пары ртути через кварцевую трубку, в которой регистрируется сигнал с помощью спектрометров различных типов. В таблице 2 приведена краткая характеристика существующих методик определения ртути данным методом.

Таблица 2 – Характеристика способов определения ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения), мкг/л
[17]	Хлорид лантана Соляная кислота Тиомочевина Перекись водорода Изоамиловый спирт Тетрагидроборат натрия	Ультразвуковая ванна с термостатом Генератор гидрида Спектрометр (ксеноновая высокоинтенсивная коротковолновая дуговая лампа, двойной монохроматор, ПЗС-детектор)	0,16 – 25,00 (0,05)
[18]	Цитратный буфер Модифицированный агар-агаром 2-меркаптобензимидазол Соляная кислота Хлорид олова (II)	Атомно-абсорбционный спектрометр с ртутной лампой с полым катодом Газожидкостный сепаратор	0,040 – 2,40 (0,02)
[19]	Дихромат калия Азотная кислота Серная кислота Хлорид гидроксиламмония Хлорид олова (II) Тетрагидроборат натрия Иод либо перманганат калия	Атомно-абсорбционный спектрофотометр с системой сбора и обработки данных.	0,1 – 5,0

Атомно-флуоресцентная спектроскопия в некотором роде обратная методу атомно-абсорбционной спектроскопии: пробу анализируемого вещества переводят в атомный пар и облучают её излучением подходящей

частоты для возбуждения атомов. Интенсивность испускаемого излучения пропорциональна концентрации поглощающих атомов.

Пары ртути так же, как и в методе атомно-абсорбционной спектрометрии, выделяются из водного раствора химическим восстановлением (боргидридом натрия или хлоридом олова) и переносятся газом-носителем (чаще всего это аргон) в зону возбуждения флуоресценции. Флуоресценция паров ртути возбуждается излучением с длинами волн 184,9 и 253,7 нм ртутной лампы низкого давления, питаемой от высокочастотного генератора.

В таблице 3 приведена краткая характеристика существующих методик определения ртути данным методом.

Таблица 3 – Характеристика способов определения ртути методом атомно-флуоресцентная спектрометрии

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения), мкг/л
[20]	Азотная кислота Перекись водорода Хлорид олова Бромид калия Гидрохлорид гидроксиламина	Перистальтический насос Газожидкостный сепаратор Микроволновая камера Ультразвуковая ванна	0,025 – 0,2
[21]	Соляная кислота Гидроксид натрия Неионогенное поверхностно-активное вещество Triton X-114 Дитизон Азотная кислота Метанол	Атомно-флуоресцентный спектрометр Ртутная лампа с полым катодом Центрифуга	0,05 – 5 (0,005)

Достоинствами метода атомно-флуоресцентной спектрометрии являются высокая чувствительность и селективность [20].

К недостаткам следует отнести следующее: кислород, азот и вода находящиеся в газовой фазе, приводят к тушению флуоресценции атомов ртути. Для устранения их влияние необходима продувка анализатора чистым аргонном. Из-за выделяющегося газообразного водорода и воды, также вызывающих тушение флуоресценции, при использовании боргидрида натрия для восстановления ртути рекомендуется применять хлорид олова либо использовать сепараторы для отделения влаги или осушители.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии определяет элементный состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемых в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, СВЧ-плазму, тлеющий разряд и другие.

Рассмотрим ход проведения анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии. На стадии предварительного концентрирования инертный газ пропускают через жидкий образец. Выходящий поток газа проходит через сосуд с концентрированной серной кислотой для удаления следов влаги, далее поступает в кварцевую кювету, в которой находятся микроколонки из золотой нити для адсорбции ртути. К золотым нитям прикладывается напряжение, в результате чего происходит термическая десорбция ртути. После десорбции другой поток газа в качестве рабочего газа (микроплазмы) поступает в кювету и переносит пары ртути в газоразрядную камеру, где сигнал эмиссии ртути фиксируется с помощью микроспектрометра. В таблице 4 показаны отличительные особенности разработанных в настоящее время способов определения ртути рассмотренным методом.

Таблица 4 – Характеристика способов определения ртути методом атомно-эмиссионной спектроскопии

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения), мкг/л
[22]		Источник питания постоянного тока Балластный резистор Перистальтический насос Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Монохроматор	0 – 450 (25)
[23]	Азотная кислота Серная кислота Соляная кислота	Генератор гидрида Генератор радиочастот Система холодного пара Микроспектрометр с высоким разрешением	1,37 – 13,9 мг/кг ($0,05 \cdot 10^{-5}$)
[24]	Соляная кислота	Устройство для получения разряда Платиновые электроды Импульсный источник питания постоянного ток был использован для генерирования высокого напряжения Цифровой осциллограф Микро-колонки из золотой нити Система волоконно-оптического спектрометра Ноутбук	0,08 – 200 $\cdot 10^{-6}$ ($0,08 \cdot 10^{-6}$)
[25]	Хлорид олова Соляная кислота Хлорид брома Гидроксиламин	Фильтр Микроприёмник (золотая нить) Генератор холодного пара Регулируемый источник питания Ёмкостно-связанная плазма Генератор радиочастот Система волоконно-оптического спектрометра Профессиональный компьютер	0,06 – 57,4 $\cdot 10^{-5}$ ($0,02 \cdot 10^{-5}$)
[26]	Серная кислота Азотная кислота Соляная кислота	Перистальтический насос Генератор холодного пара Газовый-сепаратор Оптический эмиссионный спектрометр Расходомер Микроволновый генератор	0 – 0,75 (0,0011)

1.1.2 Электрохимические методы

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электрохимической реакции или в электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами.

Во многих разработанных методах требуется предварительное концентрирование пробы на рабочем электроде и последующей отгонкой (зачисткой).

Электрохимические методы определения ртути имеют ряд преимуществ: чувствительность, дешевизна, простота, экспрессность. Но, несмотря на целый ряд преимуществ, существенный недостаток этого способа – накопление ртути на поверхности рабочего электрода. В таблице 5 приведены особенности некоторых электрохимических методов определения ртути.

Таблица 5 – Характеристика способов определения ртути электрохимическими методами

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения)
[27]	Моногидрат титанилсульфата Гидроксид натрия Соляная кислота	Платиновый электрод Насыщенный каломельный электрод Модифицированный стекловидный углеродный электрод Вольтамперометрический анализатор	0,02 – 0,336 мг/кг (0,025 нмоль/л)
[28]	п-третбутил-тиакаликсарен Этилендиаминтетрауксусная кислота	Электрохимический анализатор Насыщенный каломельный электрод Платиновый электрод Модифицированный рабочий электрод Мешалка	$5,0 \cdot 10^{-10}$ – $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($2,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л)
[29]	Ацетат аммония	Рабочий электрод $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$ Модифицированный платиновый электрод Хлоридсеребряный электрод Динамическая электрохимическая лаборатория	10^{-4} – $10^{-2,5}$ М (10^{-4} М)

Продолжение таблицы 5

[30]	Фосфатный буфер	Электрохимическая система Хлоридсеребряный электрод Платиновый электрод Модифицированный графитовый электрод	10 нМ – 20 мкМ 2,3 нМ (0,46 мкг/л)
[31]	Соляная кислота Азотная кислота	Потенциостат Рабочий электрод, покрытый плёнкой золота Графитовый электрод Шприцевой насос	14,47 – 1,0 мкмоль/л (14,47 нмоль/л)
[32]	Азотная кислота Перекись водорода Соляная кислота	Анализатор (включает в себя измерительный и вспомогательный электроды и электрод сравнения) Магнитная мешалка Электролизёр	от 0,0001 до 1,0 мг / дм ³ (0,1 мкг/дм ³)
[33]	-	Электрохимический анализатор Модифицированный золотой электрод Платиновый электрод Хлоридсеребряный электрод	0.1 – 2 мкМ. ПО 0,1 мкМ
[34]	-	Вольтамперометрический анализатор Серебряный электрод Графитовый электрод Золотой электрод Мешалка	0,01- 3,7·10 ⁻⁸ М (0,1·10 ⁻⁹ М)
[35]	Соляная кислота Перекись водорода	Полярограф Вольтамперометрический детектор Компьютер Золотой электрод	5·10 ⁻⁷ - 1·10 ⁻⁶ (5·10 ⁻⁸ М)

Вольтамперометрия – метод анализа, основанный на зависимости силы тока в вольтамперометрической ячейке от потенциала индикаторного электрода. В простейшем случае вольтамперометрическая ячейка содержит индикаторный электрод и во много раз превосходящий его по площади вспомогательный электрод. При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом, поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит, так что омическое сопротивление раствора между электродами обычно оказывается существенно меньше импеданса границы раздела индикаторный электрод/раствор. В этих условиях напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов

или, иначе говоря, потенциалу индикаторного электрода, измеренному относительно постоянного потенциала второго электрода. Таким образом, регистрируемое напряжение между электродами и ток во внешней цепи отражают электродные процессы на поверхности индикаторного электрода.

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродного потенциала, величина которого обусловлена концентрацией (активностью) потенциалопределяющего компонента раствора.

В основе кулонометрического метода анализа лежит процесс электролиза - окислительно-восстановительная реакция, проходящая на электродах под действием электрического тока. Основным недостатком этого метода является низкая чувствительность.

Все вышеперечисленные способы определения ртути – традиционные лабораторные методы анализа. Они требуют наличия дорогого и сложного оборудования. Проведение измерений занимает много времени и не подходит для мониторинга в полевых условиях большого количества образцов. Кроме того, концентрация ртути в образцах может изменяться в процессе отбора проб, поэтому прилагаются усилия для разработки быстрых, недорогих методов определения. Такими могут быть флуоресцентные и колориметрические методы анализа.

1.1.3 Флуоресцентные методы

Флуоресценция – это явление, заключающееся в кратковременном поглощении кванта света флюорофором (веществом, способным флуоресцировать) с последующей быстрой эмиссией другого кванта, который имеет свойства, отличные от исходного.

Аналитические методы, основанные на флуоресцентном определении очень популярны из-за высокой чувствительности и селективности, быстроты. Когда аналит флуоресцентный, возможно прямое обнаружение с помощью спектрофлуориметра. Однако, большинство ионов и молекул, в том

числе и ртуть, не флуоресцентные, тогда применяются косвенные методы [36]:

1. Дериватизация. Проводится реакция аналита с реагентом, которая приводит к флуоресцентным соединениям.
2. Формирование флуоресцентного комплекса.
3. Тушение флуоресценции в результате столкновения аналита с флуоресцентным соединением.

Флуоресцентные сенсоры для определения ртути состоят из рецептора и флуорофора. Рецептор отвечает за распознавание вещества, а флуорофор преобразует результат в оптический сигнал. Флуоресцентные датчики для Hg (II) были синтезированы с использованием различных флуорофоров [8]: дансила; пирена; родамина; флуоресцеина; антрацена; нафтила; нильского синего; политиофенов, содержащих тиминовые фрагменты и др. Красители на основе родамина отличаются превосходными спектроскопическими свойствами, большими молярными коэффициентами поглощения и высоким выходом квантовой флуоресценции. Родамин и его производные обладают уникальными структурными свойствами, поэтому они широко применяются в качестве сенсоров для ртути (таблица 6).

Таблица 6 - Общая характеристика обнаружения ртути с помощью оптических сенсоров

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения)
[37]	Краситель MG1 Азотная кислота N-2-гидроксиэтилпиперазин- N-2-этансульфоновая кислота	Микроволновый генератор Флуоресцентный спектрофотометр	10^{-9} - 10^{-6} М

Продолжение таблицы 6

[38]	Моно(азидометил) ферроцен 2-(проп-2-ин-1- илокси)нафталин N,N-Диметилформамид Иодид меди Диазабициклоундецен Дихлорметан Метанола Силикагель Этилацетат Гексан	Спектрофотометр Мешалка Хроматографическая колонка	0 – 7,8 мкМ (2,6 нМ)
[38]	1,1'- бис(азидометил)ферроце н 2-(проп-2-ин-1- илокси)нафталин Иодид меди Диазабициклоундецен Силикагель Этилацетат Метанол	Спектрофотометр Мешалка Хроматографическая колонка	0 - 14 мкМ (4,5 нМ)
[39]	Родамин В Фенилизотиоцианат Диэтилентриамин	Спектрофотометр	0 – 80 мкмоль/л (512 нмоль/л)
[39]	Родамин В Фенилизотиоцианат Триэтилентетрамин	Спектрофотометр	0 – 100 мкмоль/л (66,2 нмоль/л)
[39]	Родамин В Фенилизотиоцианат Тетраэтиленпентамин	Спектрофотометр	0 – 140 мкмоль/л (37,6 нмоль/л)
[40]	4-(тиофен-3- илметилен)пиридин Гидрокарбонат натрия Ацетонитрил Метилхлорацетат Хлороформ Силикагель Этилацетат Н – гексан Моногидрат гидразина Этанол Триэтиламин Метанол Гидроксид аммония Соляная кислота	Хроматографическая колонка Спектрофотометр	0,02 – 2000 · 10 ⁻⁷ М (2,0 нМ)

Продолжение таблицы 6

[41]	[2,2':5',2''-тертиофен]-5-карбальдегид 2-аминофенол Этанол	Флуоресцентный спектрофотометр	0 – 9 мкМ (61,7 нМ)
[42]	Гидразид родамина В N-винил пирролидон Глицидилметакрилат	Флуоресцентный спектрофотометр	0,0 – 8 мкМ (0,05 мкМ)
[43]	Трис-(2-аминоэтил)-амин Родамин В Фенилизотиоцианат Ацетонитрил Силикагель Этилацетат Петролейный эфир	Спектрофотометр Хроматографическая колонка	0 – 90 мкМ (60,78 нМ)
[44]	Поливинилхлорид Ди-изо-октилсебацинат Тетрагидрофуран Дихлордиметилсилан Толуол Ацетон	Флуоресцентный спектрофотометр	$4 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-6}$ (8 нМ)
[45]	8-гидроксихинолин 1-(3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодиимида N,N'-диметил-4-аминопиридин Дихлорметан Мезо-тетрафенилпорфирин 5-(4'-карбоксифенил)-10-15,20-трифенулпорфирин Сульфат натрия Ацетатный буфер Соляная кислота Гидроксид натрия	Флуоресцентный спектрофотометр	$3 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ М (0,22 нМ)
[46]	Диметилформамида Тетраэтоксисилан Аминопропилтриэтоксисилан Силикагель	Хроматографическая колонка Флуоресцентный спектрофотометр	0 – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М (48 нМ)
[47]	Олигонуклеотиды Тетрахлороаурат Цитрат тринатрия Трис(гидроксиметил)метиламин	Флуорометр	0 – 2,0 нМ (0,1 нМ)

Продолжение таблицы 6

[48]	Альбумин бычьей сыворотки, модифицированный нанокластерами золота Полиметакриловая кислота, модифицированная нанокластерами серебра 3-меркаптопропионовая кислота, модифицированная теллуридом кадмия Глутатион, модифицированный теллуридом кадмия Родамин Кальцеин синий Гидроксид натрия	Спектрофотометр рН-метр	(10 мкМ)
------	---	----------------------------	----------

Тем не менее, несмотря на широкий интерес и последние достижения в области флуоресцентного анализа, разработано всего несколько примеров флуоресцентных зондов для успешного обнаружения ионов Hg^{2+} в биологических образцах. Создавая новые синтетические молекулы, которые отвечают критериям селективности, остается нерешенной проблемой растворимость в воде и оптическая чувствительность. В частности, общим ограничением для обнаружения тяжелых металлов в окружающей среде является низкий квантовый выход металла, связанного красителем в воде по сравнению с органическими или смешанными водно-органическими растворителями.

1.1.4 Колориметрические методы

Колориметрия с использованием дитизона была популярным методом для анализа ртути до введения атомно-абсорбционной спектроскопии в 1960 - е годы. Метод основан на спектрофотометрическом измерении спектра поглощения цветного комплекса. Предварительно вся ртуть в образце переводится в ионную форму Hg^{2+} с помощью кислотного гидролиза и, взаимодействуя с дитизоном, образует цветной комплекс.

Также возможно проведение колориметрического анализа с помощью других веществ – красителей или веществ, обладающих флуориметрией (таблица 7).

Таблица 7 – Характеристика колориметрических способов определения ртути

Литература	Реагенты	Оборудование	Интервал определяемых концентраций (предел обнаружения)
[49]	Тетрахлороаурат водорода 2-этансульфоновая кислота Цитрат натрия Гидроксид натрия Альбумин бычьей сыворотки	Спектрометр	0,1 нМ - 10 мкМ (10 нМ)
[49]	Тетрахлороаурат водорода Альбумин бычьей сыворотки 3,3',5,5'-тетраметилбензидин Этилендиаминтетрауксусная кислота Азотная кислота Соляная кислота	Спектрофотометр	0,2 – 60 мкМ (30 нМ)
[50]	Тетрахлороаурат водорода Нуклеотид пиримидина Трифосфат тимидина	Спектрофотометр	0,2 – 6 мкМ (0,05 мкМ)
[51]	2,6-диаминогексановая кислота Тетрахлороаурат водорода	Спектрометр	1 нМ – 1 мкМ (2,9 нМ)
[52]	Цитрат натрия 11-меркаптоундециловая кислота	Спектрометр	0 – 0,8 мкМ (38 нМ)

Продолжение таблицы 7

[53]	Нитрат серебра Борогидрид натрия Дигидрат цитрата натрия Полидиаллилдиметиламмонийхлорид Полинатрий-4-стиролсульфонат	Спектрометр	0,5 – 20 мкМ (0,4 мкМ)
[54]	Аминобензотиазол Бензальдегид Дифенил-4-карбоксальдегид 5-нитоосалицилальдегид	Спектрометр	$2,5 \cdot 10^{-7}$ – $7,9 \cdot 10^{-6}$ М (0,15 мкМ)
[55]	Тетрахлороаурат водорода Карбонат калия Тимин Диметилформамид	Спектрофотометр	50 – 250 нМ (0,8 нМ)
[56]	Тетрахлороаурат водорода Цитрат натрия Перхлорат натрия Олигонуклеотиды	Спектрофотометр	0 – 5 мкМ (0,5 мкМ)
[57]	Тиоктовая кислота 4-аминофенол Тетрахлороаурат водорода 4-бром-1,8-нафталевый ангидрид Фенилизотиоцианат 4-бром-N-бутил-1,8- нафталимид 4-(аминоэтилен)-амино- N-н-бутил-1,8- нафталимид	Спектрофотометр	$0-34 \times 10^{-5}$ М
[58]	Олигонуклеотиды Гемин 2,6- пиридиндикарбоновая кислота	Спектрофотометр	250-1250 нМ (250 нМ)

Продолжение таблицы 7

[59]	Альбумин бычьей сыворотки Нитрат серебра Борогидрид натрия 3,3',5,5'-тетраметилбензидин 2,2-азино-бис-3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты О-фенилендиамин Изопропиловый спирт Трет-бутанол N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин Персульфат аммония Бис-акриламид	Спектрофотометр	30 – 225 нМ ($2,5 \cdot 10^{-8}$ М)
------	--	-----------------	--------------------------------------

Колориметрические датчики позволяют проводить качественный и количественный анализ без использования каких-либо сложных аналитических инструментов. Датчики могут обнаружить токсичные ионы с высокой чувствительностью и избирательностью. Кроме того, твердые датчики часто демонстрируют эффективное взаимодействие с определяемым веществом по сравнению с индикаторами. Тем не менее, большинство сенсоров для ионов ртути ограничены в применении, из-за растворимости в водных растворах, низкой избирательности в отношении других ионов тяжелых металлов. Оптические сенсоры требуют разработки простой и надёжной методики определения для быстрого, чувствительного, селективного, недорогого и специфического распознавания ионов ртути. Развитие компактных датчиков остаётся на уровне научных исследований. Эти датчики в настоящее время разрабатываются с применением различных методов: модифицированные золь-гель мембраны, молекулярно фиксированные полимеры и др [8]. Такие особенности в настоящее время востребованы для анализа ультраследовых количеств загрязняющих веществ.

Датчики на основе наночастиц золота помогают быстро, с высокой точностью и селективностью обнаружить ионы тяжёлых металлов. Оптические свойства наночастиц зависят от морфологических и

физиологических характеристик: от их размеров, формы и степени агрегации. Эти параметры могут быть точно определены выбором соответствующего способа синтеза и стабилизации. Коллоидные частицы, как правило, красного или розового цвета; при их агрегации происходит изменение цвета до фиолетово-синего. Это формирует основу колориметрического детектирования: связывание аналита с агрегированными наночастицами приводит к изменению их цвета.

Наночастицы золота, функционализированные (модифицированные) аминокислотами, пептидными группами или четвертичным аммонием эффективно обнаруживают ионы ртути вызывая агрегацию модифицированных частиц [60, 61]. Наночастицы, модифицированные 3-меркаптопропионовой кислотой, гомоцистином и аденозинмонофосфатом используются для простого колориметрического детектирования Hg^{2+} ионов. Благодаря модификации, на поверхности наночастиц сосредоточен отрицательный заряд. Из-за этого частицы хорошо диспергированы во всём объёме раствора. Взаимодействие ионов ртути с карбоксильной группой приводит к дестабилизации заряда на поверхности, происходит агрегация наночастиц и изменение цвета (смещение пика с 520 нм до 620 нм).

Присоединение специфических лигандов к поверхности наночастиц золота может осуществляться двумя способами:

1. Физическая адсорбция. Происходит с помощью электростатических или гидрофобных взаимодействий. Этот процесс позволяет избежать необходимости сложного синтеза, так как протекает достаточно быстро. Однако любое изменение физических параметров (pH, ионная сила и т.д.) приводит к отрыву молекулы лиганда.

2. Ковалентная связь. Наиболее популярный и широко используемый метод, который основан на взаимодействиях Au и S. Алкантиолаты, глутатион, серосодержащие соединения, ксантогенаты, дисульфиды, тиоэфиры дитиокарбамата использовались для создания модифицированных наночастиц.

Также обнаружен эффективный метод обнаружения ионов ртути на основе реакции замещения. В качестве восстанавливающего агента использовался тетрагидроборат, в качестве стабилизатора – поливинилпирролидон. Синтезированные частицы обладают высокой устойчивостью в щелочной среде. При добавлении ионов Hg^{2+} происходит агрегация наночастиц с изменением цвета. Интенсивность изменения цвета наблюдается в зависимости от концентрации.

Также для колориметрического обнаружения ионов ртути наночастицы золота могут модифицироваться диэтилдитиокарбаматом.

Таким образом, оптические сенсоры обладают целым рядом преимуществ, таких как чувствительность, селективность, экспрессность, минимум оборудования. Однако, до сих пор не найден оптимальный датчик для определения ионов ртути, который будет считать в себе все вышеперечисленные достоинства.

1.2 Химические сенсоры

Хемосенсор представляет собой синтетическую химическую систему, которая способна связываться с аналитом селективным и обратимым образом с последующим изменением одного или нескольких свойств системы в виде цвета или флуоресценции или окислительно-восстановительных потенциалов [62]. Выбор хромофора оказывает огромное влияние на эти свойства. Хорошо зарекомендовавшая себя и незаменимая способность ионов металлов заставляет их воспринимать анионы, биомолекулы, пестициды, взрывчатые вещества и т. д. Поэтому число исследовательских статей, посвященных разработке более надежных и сложных хемосенсоров, растет с высокой скоростью. В этом контексте непрерывная компиляция исследовательской работы является весьма желательной, чтобы генерировать библиотеку хромофоров, помогая начинающим исследователям получить доступ к нынешним тенденциям в короткое время.

Среди многочисленных применений супрамолекулярной химии молекулярное распознавание является одной из наиболее изученных

областей, которая связана с обнаружением ионных или нейтральных видов посредством селективных взаимодействий между молекулой-хозяином и гостями, использующими нековалентные взаимодействия с энергией от 5 кДж / моль до 300 кДж / моль для образования комплекса хозяин-гость. Формально хемосенсор представляет собой химический вид абиотического происхождения, который обратимо трансформирует событие связывания аналита в аналитически полезный и измеримый сигнал. Событие связывания приводит к электронным изменениям молекулы-хозяина, которые ответственны за возбуждение сигнала в хромофорной единице. Обычно существует три части, которые представляют собой хемосенсор, рецептор (который ответствен за связывание с избирательным аналитом), фотоактивная единица (свойства которой должны изменяться по вышеупомянутому связыванию) и, в некоторых случаях, спейсер, который способен модифицировать геометрию системы и настраивать электронное взаимодействие между рецептором и фотоактивным блоком.

Хемосенсоры могут быть разделены на три категории в зависимости от характера сигнала, излучаемого сигнальной субъединицей; колориметрические датчики, связанные с изменением электронных свойств в виде внутри / межмолекулярного переноса заряда, флуорогенные датчики, связанные с фотоиндуцированным переносом электронов, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии, перенос энергии резонанса флуоресценции через перенос энергии Бонда, образование эксимер-эксиплекса и т. д. и электрохимические датчики, связанные с измерением изменений окислительно-восстановительного потенциала.

Колориметрическая хемосорбция является многообещающей методикой, позволяющей качественно и количественно определять физически и экологически важные ионные или нейтральные частицы без каких-либо сложных инструментов. Её использование в качестве тестового набора для определения в полевых условиях, кратковременного обнаружения, простого метода с высокой селективностью и

чувствительностью, который не нуждается в предварительной обработке образцов и специальных знаний, делает её подходящей техникой среди исследователей.

Колориметрическое определение катионов было достигнуто с использованием различных фотоактивных фрагментов, таких как пирен, бордипиррометен, антрацен, родамин, флуоресцеин, нитрофенилы, юлолидин, 1,8-нафталимид, красящие поглощающие красители Near Infra (squarines, гемоцианины), кумарин, нитробензоксазол, и т. д., конъюгированных с соответствующей связывающей единицей, главным образом, через основания Шиффа, диазо и амидные связи.

Для достижения колориметрического обнаружения ионов металлов использовались, главным образом, два типа хемосенсоров: хемосенсор с системой D-л-А и хемосенсоры, содержащие родамин [63]. Система D-л-А может быть достигнута за счет введения в молекулы хемосенсора групп электронодонорных и электроноакцепторных молекул в соответствующих положениях. Решающим фактором для того, будет конкретный ион металла связываться с электронодонорной или электроноакцепторной группой, будет принцип ЖМКО Пирсона о жёсткости и мягкости кислот и оснований. Как правило, связывание иона металла с электронодонорной группой снижает его способность к донорству, которая фактически преобразует систему D-л-А в систему А-л-А, уменьшая конъюгацию, и приводит к синему сдвигу в спектре поглощения и увеличивает шансы окисления металлического центра. В то время как связывание катиона с электроноакцепторной группой усиливает систему D-л-А с повышенным эффектом внутримолекулярного переноса заряда и приводит к красному смещению наряду с увеличением шансов на появление переходов металл-лиганд. Эти переходы на основе металл-лиганд наряду с внутримолекулярным переносом заряда также приписывают изменениям цвета после связывания металла.

Увеличение плотности конъюгации/электрона в молекуле датчика приводит к красному смещению полосы поглощения, а уменьшение

плотности конъюгации / электронной плотности приводит к синему сдвигу с соответствующими изменениями цвета, позволяющими хромогенное обнаружение.

При анализе литературы обнаружены, главным образом, три метода распознавания: привязка к субъединице, подход перемещения и хемодометрический подход, из которых первый метод наиболее изучен и исследован насколько желательно колориметрическое изменение. Хемодометры обнаруживают ограниченное применение при хемосорбции из-за необратимого рабочего механизма; в то время как подход смещения широко используется в случае анионов, заменяя ион связанного металла. В случае приближения смещения с ионами металлов некоторые металлические комплексы лигандов Шиффового основания показали селективность по отношению к конкретным ионам металлов путем замены комплексованного катиона на основе различных констант устойчивости.

1.2.1 Принцип и технология датчиков

Датчик измеряет или обнаруживает физический параметр и преобразует его в сигнал, который затем считывается наблюдателем или инструментом. Датчики имеют высокую чувствительность и селективность; они также позволяют проводить онлайн-анализ в реальном времени, что произвело революцию в области химического анализа, в частности образцов крови и сыворотки при интенсивной терапии [63].

Датчики с более быстрым временем отклика и более высокой селективностью предпочтительнее для определения ультраследовых уровней ионов токсичных металлов. По этим и многим другим причинам датчики разрабатываются на основе нескольких принципов преобразования энергии (то есть лучистой, электрической, механической и тепловой энергий). Достижения в методах изготовления датчиков связаны с несколькими процессами (например, оценка внутренних свойств (чувствительность, линейность, гистерезис, селективность и срок годности), технологичность

(затраты и переносимость) и новые методы исследования, которые могут применяться для сокращения продолжительности (например, анализ и изготовление). Сложные отношения между функцией и составом, подготовкой и методом, условиями конечного использования сенсорных материалов часто делают трудным их эксплуатацию в реальном мире.

В течение последних нескольких лет для определения ртути использовались многочисленные аналитические методы, например, атомно-абсорбционная спектрометрия, индуктивно связанная плазменно-масс-спектрометрия, спектроскопия атомной флуоресценции с холодным паром с непрерывным потоком, индуктивно связанная плазменно-атомная эмиссионная спектрометрия, электрохимическая, рентгеновская флуоресцентная спектрометрия и спектроскопия ультрафиолетового излучения.

В последнее время вызывает интерес обнаружение токсичных металлов в наномасштабах [63]. Функциональность химических поверхностей упорядоченных наноразмерных структур может быть использована для получения материалов, которые имеют желаемые поверхностные свойства для восприятия. Изменения цвета, проявляемые хромофорами при взаимодействии с ионами металлов, широко используются в качестве аналитических сигналов, потому что результаты легко наблюдаются посредством прямой визуализации и, следовательно, требуют недорогого оборудования или вообще не требуют оборудования. Расширенные функциональные возможности органических зондов привлекают внимание при разработке химических датчиков для распознавания нескольких частиц, например, катионов металлов, заряженных и нейтральных органических молекул.

1.2.1.1 Оптические флуоресцентные хемосенсоры

Флуоресцентные хемосенсоры состоят из рецептора и флуорофора. Рецептор в основном отвечает за распознавание аналита, тогда как флуорофор преобразует распознавание в оптический сигнал.

Флуоресцентные химические датчики для ртути были синтезированы с использованием различных флуорофоров (например, дансил, пирен, родамин, флуоресцеин, антрацен, нафтил и нильский синий). Красители на основе родамина известны своими превосходными спектроскопическими свойствами, большими молярными коэффициентами экстинкции и высокими значениями флуоресцентно-квантовых выходов. Родамин идеально подходит для построения флуоресцентных и хромофорных хемосенсоров из-за уникального структурного свойства. Родамин В и его производные широко применяются для определения металлов [64].

Была также исследована высокая селективность полипифенсодержащих тиминовых фрагментов для двухвалентной ртути. Ионы ртути образуют комплексы Т-Hg (II) -Т. Чжу и Ли показали, что Hg-специфический олигонуклеотид (MSO) и наночастицы золота (AuNPs) являются чувствительными электрохимическими датчиками для обнаружения двухвалентной ртути в водных растворах. Зонд MSO содержал семь тиминов и образовывал шпильчатую структуру в присутствии Hg (II) посредством определенной координации пар Т-Hg (II) -Т. Эффективность этого датчика увеличивалась с введением AuNPs, и он мог электрохимически обнаруживать ионы Hg (II) с концентрациями до 0,5 нМ [64].

Гавина и Паломарес продемонстрировали, что ионы двухвалентной ртути сильно влияют на бензотиазолий-гемцианиновый краситель из-за присутствия серы, которая является Hg-координационным элементом. Выборочное, колориметрическое и флуориметрическое обнаружение ртути с использованием бензотиазолий-гемцианинового красителя в водном растворе имеет предел обнаружения 100 м.д. при флуоресцентной спектроскопии.

Оксазин-тион синтезирован как высокоселективный чувствительный зонд для обнаружения ионов Hg (II) в водорастворимых средах с различными значениями pH. Обнаружение ионов Hg (II) путем визуализации невооруженным глазом стало возможным с помощью оптической спектроскопии и флуоресцентных сигналов.

Азобензол так же изучали как оптический хемосенсор для обнаружения двухвалентной ртути. Это соединение обладает высокой чувствительностью и селективностью для Hg (II) и для нескольких конкурирующих ионов металлов (например, обычных щелочных, щелочноземельных и переходных металлов).

Фан и Ван сообщили, что катионный конъюгированный полимер действует как «включающий» датчик для обнаружения ионов Hg (II) в водном растворе с высокой чувствительностью и селективностью. Этот датчик имеет несколько важных особенностей, а именно быстрое обнаружение микромолярных ионов Hg (II) посредством прямого видимого наблюдения [64].

Для обнаружения ионов Hg (II) наночастицы золота были модифицированы целевым материалом, например, меркаптопропионовой кислотой с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой, бычьим сывороточным альбумином в растворе родамина-6G.

1.2.1.2 Колориметрические датчики на основе хромофорных зондов

Колориметрические датчики позволяют на месте, в режиме реального времени качественно/полуколичественно обнаружить аналит без использования каких-либо сложных аналитических приборов; однако изготовление твёрдофазных колориметрических датчиков для визуального обнаружения менее развито. Ключевыми аспектами визуального определения являются анализ в реальном времени с использованием оптических датчиков, которые могут эффективно обнаруживать токсичные ионы с высокой чувствительностью и селективностью. Кроме того, твёрдофазные датчики часто демонстрируют повышенные ответ и селективность по сравнению с индикаторами или зондами.

Недавно было разработано несколько колориметрических зондов, называемых «хемосенсорами, видимыми невооруженным глазом», для обнаружения небольших количеств Hg. Как идеальные хромофоры для

построения потенциально обратимых датчиков были обнаружены тиоспиrolактон-родаминовые производные [64].

Обнаружение на молекулярном уровне датчиками на основе комплексов рутения является привлекательным методом из-за чувствительности и Hg-селективности таких комплексов. Образование этих комплексов приводит к развитию дешевой технологии распознавания. Однако большинство этих химических датчиков для ионов Hg (II) ограничены из-за растворимости в водных растворах, низкой селективности в присутствии других ионов тяжелых металлов и типа ответа. Хотя эти оптические датчики демонстрируют улучшенное обнаружение следовых количеств конкретных ионов металлов вплоть до наномолярных концентраций, оптические сенсорные технологии по-прежнему требуют простого, но более общего подхода к разработке надежных наноструктурных материалов на основе оптических химических сенсоров для быстрого, чувствительного, избирательного, недорогого и специфического распознавания. Тем не менее, разработки в форме компактных бесконтактных датчиков остаются на уровне исследований; эти датчики в настоящее время изучаются с использованием различных технологий (например, модифицированные золь-гель мембраны, молекулярно-импринтированные полимеры). Такие особенности в настоящее время необходимы для анализа ультраследовых загрязнений окружающей среды.

1.2.2. Конструкция оптического химического датчика

Новые технологии предлагают совершенно новые подходы к химическому анализу, поэтому введение ограничений может преобразовывать технологии в практические методы и часто приводят к разработке новых технологий. Пористые монолитные конструкции обеспечивают очень надежную, открытую и регулируемую подложку в нанометровой шкале.

Материалы нанометровых размеров с конструктивными особенностями, включая размер, форму, состав и функции, играют ведущие роли в новых разработках в различных областях.

Среди всех трехмерных мезопористых материалов с точки зрения возможного применения оптимальными являются кубические мезоструктуры [64]. Учитывая четко определенные размеры пор сферических полостей и пространства между порами, такие структуры представляют интерес во многих практических применениях, например, в разделении белков, электронике, для создания каталитических каркасов и подложек.

Кроме того, мезоструктурные особенности привели к обширной работе по созданию композитов с активными компонентами, встроенными в поры. Эти нововведения привели к новым, значительно усовершенствованным методам, позволив повысить чувствительность, универсальность и селективность анализа. Ожидается, что эти наноматериалы улучшат химический анализ, обеспечив уникальные оптические и массопереносные свойства, а также усилят специфичность химических процессов посредством микрообработки. Современные попытки направлены на создание оптико-химических наносенсоров с помощью простых методов с короткими сроками изготовления из дешёвых материалов, но при этом они должны сохранять оригинальные функции оптических устройств для работы в реальном мире и удаления ионов токсичных металлов.

Разработка оптических наносенсоров заключается в создании рецепторов хромофора и флуорофора в наноматериалах с различными функциональными характеристиками. Эти характеристики включают плотность, доступность и внутреннюю мобильность, которые являются индикаторами простой, надежной подачи сигналов и удаления в режимах непрерывного мониторинга.

Недавние разработки иллюстрируют способность нескольких способов модификации, которые используют твердые или мягкие реагенты,

связывающие носители в оптических мезопористых датчиках для ионов Hg (II) в водных растворах.

1.3 Твердофазная спектрофотометрия

Зеленая аналитическая химия в настоящее время является важным направлением развития в аналитической химии. В начале XXI века методология аналитической химии была более тесно связана со следующими принципами зеленой химии:

- приведение к минимуму потребления реагентов и образования отходов;
- использование безопасных растворителей и вспомогательных веществ;
- приведение к минимуму возможных химических аварий с помощью более безопасной химии;
- миниатюризация аналитических систем (т. е. разработка поля микрожидкости).

Согласно принципам зелёной химии, при разработке «более зеленой» аналитической процедуры следует учитывать следующее:

- а) отсутствует образование химических отходов (в идеальном случае);
- б) если химические отходы образуются (более реальная ситуация), они не должны быть токсичными, их количество должно быть сведено к минимуму и переработано;
- с) количество и токсичность растворителей и реагентов, используемых на этапах предварительной обработки и измерения образцов, должны быть уменьшены, главным образом, путем автоматизации и миниатюризации.

Основные этапы аналитического процесса (сбор проб, подготовка проб, разделение, обнаружение и оценка результатов) вносят разный вклад в загрязнение окружающей среды. Существуют различные способы сделать их более экологичными и более близкими к принципам зелёной химии.

Несмотря на прогресс некоторых областей аналитической химии (например, электрохимии), которые разрабатывают соответствующие подходы для решения текущих задач зелёной химии, в настоящее время в области зелёной аналитической химии доминируют спектроскопические методы. Одним из спектроскопических методов, который способствовал разработке зеленых аналитических методов, является твердофазная спектроскопия.

1.3.1 Периодический метод

Фотометрическая процедура, основанная на иммобилизации определяемого вещества или продукта реакции на подходящей твердой подложке (обычно микрошариках из полимерного или неполярного сорбента или ионообменных смол) путем установления равновесия между активными участками сорбента и целевыми видами в растворе впервые описывается в 1976 году [65]. После иммобилизации шарики собирают фильтрованием и переносят в соответствующую измерительную ячейку в виде суспензии с небольшим количеством раствора. Затем измеряют спектральное свойство, полученное от определяемого вещества, обычно поглощающего или флуоресцирующего, непосредственно сохраняющегося на твердой подложке и связанного с концентрацией образца-аналита.

Первыми применениями твёрдофазной спектроскопии были анализы следов ионов металлов в образцах воды с использованием ионообменников в качестве твердых носителей и дальнейшее спектрофотометрическое или флуориметрическое определение. Анионы и катионы определяли с использованием одного из трех подходов в зависимости от природы анализируемого образца и дериватизирующего реагента.

А. Твёрдые микрошарики добавляют к раствору образца вместе с дериватизирующим реагентом (если используется). Эта процедура рекомендуется, когда цветовая реакция является высокоселективной для анализируемого вещества, и образовавшийся продукт может быть

сорбирован на твердой подложке. Это наиболее распространенная процедура. На рисунке 2 показан этот подход.

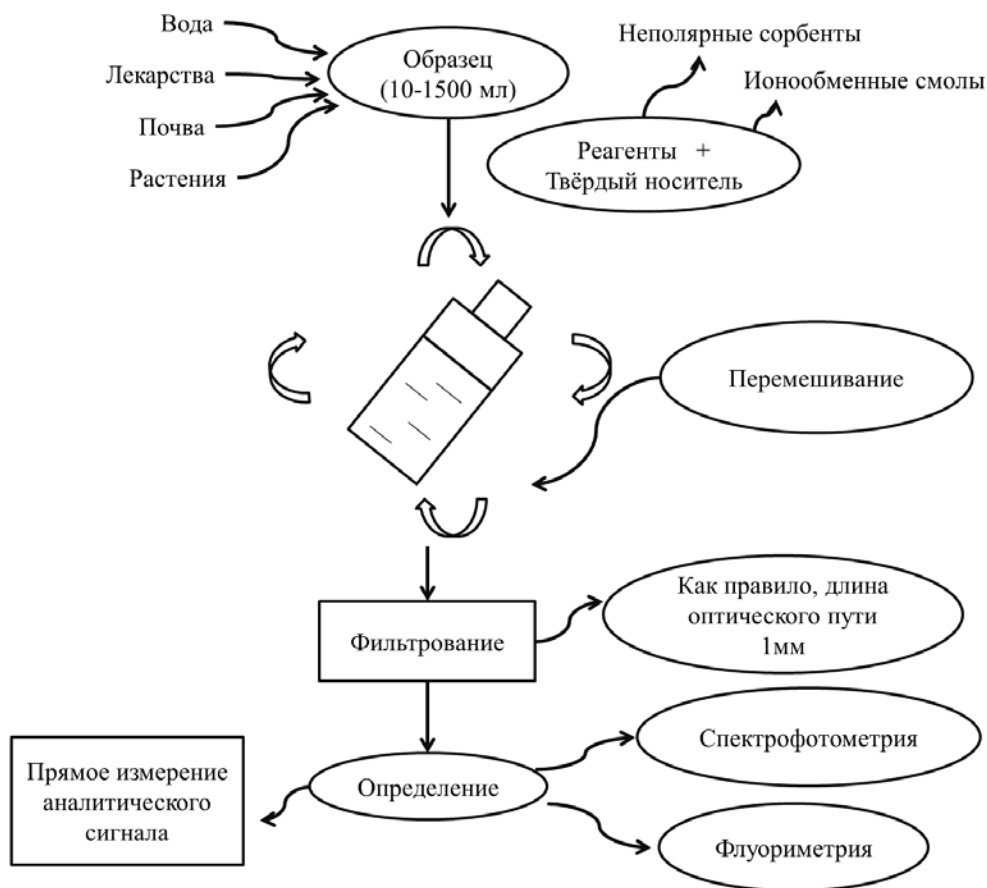


Рисунок 2. Методика твердофазной спектроскопии в периодическом режиме.

В. Дериватизирующий реагент (ранее иммобилизованный на твёрдые микрошарики) добавляются к раствору образца. Эта процедура применяется, когда продукт реакции не может быть непосредственно сорбирован из раствора образца. В этом случае твердая фаза (обычно ионообменник) ведет себя как хелатная смола.

С. Определяемое вещество сначала сорбируется на твёрдые микрошарики из раствора, а затем добавляют хромогенный агент. Эта процедура применяется, когда хромогенный агент обладает плохой избирательностью для определяемого соединения.

Интересно отметить, что чувствительность в твердофазной спектрофотометрии может быть дополнительно повышена за счет

увеличения отношения объема образца к массе сорбента. Наиболее распространенная процедура обычно включает обогащение определяемым веществом из большого объема образца (обычно 1 л) на минимальное количество смолы, необходимое для выполнения измерения.

Поэтому две основные аналитические особенности методов твёрдофазной спектроскопии – высокая чувствительность и селективность – из-за предварительного концентрирования интересующих видов из относительно большого объема образца (обычно 100-1500 мл) на небольшом количестве твердой подложки (30-100 мг), при котором обнаружение осуществляется непосредственно с помощью неразрушающего молекулярно-спектроскопического детектора. Достигнуты очень низкие пределы обнаружения как для спектрофотометрических, так и для спектрофлуорометрических определений.

Значения чувствительности на несколько порядков превышают значения соответствующих стандартных методов решения. Кроме того, эти значения могут быть существенно увеличены за счет увеличения объема образца. Однако это также является одним из основных недостатков методологии, поскольку требуемые объемы обычно выше, чем для других методов.

1.3.2 Непрерывный метод

Несмотря на предпочтительные особенности с точки зрения чувствительности и селективности (в отношении одного и того же классического определения), периодический метод твёрдофазной спектроскопии нелегко применим к рутинному анализу. Это занимает много времени из-за исследования реакции, манипуляции с шариком (загрузка, выгрузка, фильтрация) и установление для каждого определения. Однако для этого требуется использование больших объемов растворов образца и большое количество твердого носителя [65].

Одно из наиболее важных достижений твёрдофазной спектроскопии (включая концепцию зелёной аналитической химии) было достигнуто, когда твердофазное детектирование было реализовано с помощью анализа в потоке путем помещения твёрдых частиц в проточную ячейку. При таком подходе процессы удержания, предварительного концентрирования и обнаружения в аналитической процедуре выполняются одновременно и в одном и том же месте в проточной системе (проточной ячейке). Этот подход аналогичен типичному жидкостному хроматографическому процессу с молекулярно-спектроскопическим детектированием, в котором детектор отображает сигнал (в данном случае в самой колонне), в то время как хроматографическое разделение выполняется на разделительной колонне (разделение и обнаружение происходит в одном и том же месте и в то же время, но при низком давлении). На рисунке 3 показан принцип реализации твёрдофазной спектроскопии с анализом в потоке, в том числе подходы с использованием нескольких определений.

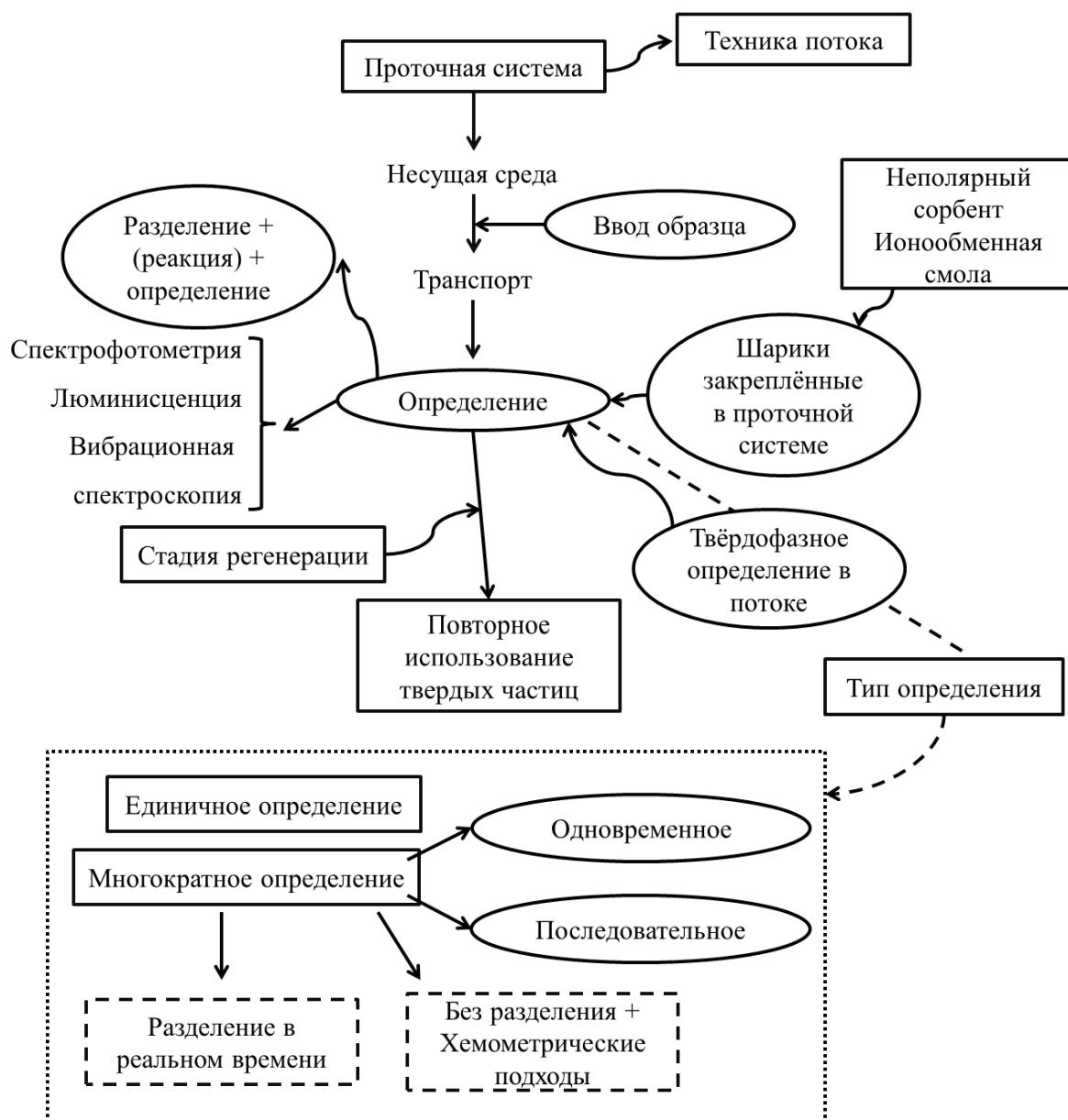


Рисунок 3. Методика твёрдофазной спектроскопии в потоке.

Ключевым аспектом проточных оптосенсоров является последовательное повторное использование твердофазных шариков, помещенных в проточную ячейку для большого количества измерений. Метод включает регенерацию твердой подложки после каждого измерения, таким образом обеспечивая обратимое удержание аналита, чтобы зона снабжённая датчиком была готова для следующего определения. Это делает методы твёрдофазной спектроскопии в потоке более экологичными, поскольку несколько мг твёрдой фазы можно повторно использовать сотни раз, что значительно снижает количество твердой подложки на одно

определение. Кроме того, необходимо выделить единую измерительную аппаратуру, краткое время анализа и низкую стоимость одной выборки, все функции, обеспечивающие оптоориентирование по потоку, одну методику, которая может быть исполнена в любой лаборатории.

Однако можно выделить некоторые недостатки для такой системы. Из-за относительно плохой селективности спектроскопических измерений эти методы трудно применять для анализа следовых соединений в сложных образцах. Но основные целевые приложения, которые подходят для проточных оптосенсоров, включают относительно простые образцы (например, водные среды или фармацевтические препараты), для которых оптосенсоры являются достаточно надежными.

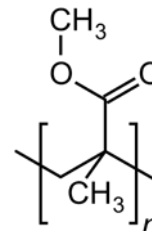
2 Объекты и методы исследования

2.1 Характеристика веществ

2.1.1 Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат (рисунок 4) является широко используемым недорогим термопластичным полимером.

Полиметилметакрилат обладает широкой областью применений в повседневной жизни. Это самый коммерчески важный акриловый полимер, который продается под несколькими



торговыми названиями, включая Plexiglas® и Acrylite®. Высокая прозрачность делает полиметилметакрилат.

ПММА идеальной заменой для стекла, где ударная стойкость или вес вызывает серьезные проблемы. ПММА совместим с тканями человека, что делает его важным материалом для трансплантации и протезирования, особенно в области офтальмологии из-за его прозрачных свойств. ПММА получают путем блочной, эмульсионной или суспензионной полимеризации метакриловой кислоты. ПММА считался атактическим полимером в первой половине 20-го века. Это означает, что заместители молекулярной цепи чередуются случайным образом вдоль цепи. Благодаря разработке современного оборудования и технологий было установлено, что молекулярные цепи в основном синдиотактичны, что означает, что заместители молекулярной цепи чередуются одинаково. Окончательная обработка ПММА осуществляется путем литьевого формования или экструзии при температурах в диапазоне от 200-230 °C.

Понижение оптических или механических свойств в ПММА, вызванное ультрафиолетовым излучением, минимально. Это связано с тем, что ПММА из-за своей прозрачности поглощает ничтожно малое количество света и ультрафиолетового излучения. В этом небольшом количестве излучения не хватает энергии, необходимой для разрушения молекулярных

связей внутри полимера. Это уникальное свойство полиметилметакрилата и делает его устойчивым к атмосферным воздействиям.

ПММА обладает большой устойчивостью к царапинам по сравнению с аналогичными полимерами, такими как поликарбонат, однако его устойчивость к царапинам по-прежнему не может конкурировать со стеклом. Это вызывает некоторые затруднения, поскольку в большинстве случаев его используют из-за хороших оптических свойств. Эту проблему можно решить с помощью защитных покрытий.

Полиметилметакрилат (гомополимер) редко применяется как конечный продукт, так как он не подходит для большинства областей применения. Для получения конкретных свойств полиметилметакрилат модифицируют другими мономерами, добавками и наполнителями:

1. Модифицирование акриловыми мономерами обычно используют для получения полимера с более высокими значениями теплофизических свойств.
2. Для повышения ударной вязкости часто применяют бутилакрилат.
3. Такие мономеры, как метакриловая кислота, могут быть добавлены для повышения температуры стеклования полимера.
4. Для улучшения технологических свойств, снижения температуры стеклования или улучшения ударных свойств используют пластификаторы и т.д.

ПММА используется там, где требуется прозрачность и устойчивость к погодным условиям, например, фары и задние фонари на легковых автомобилях, подсвеченные знаки дорожного движения и корпуса уличных фонарей. Полимер широко использовался в окнах самолетов как замена стекла со времен Второй мировой войны из-за его низкой плотности и превосходной ударной вязкости. Он по-прежнему используется для замены стекла в дозвуковых воздушных судах, гоночных автомобилях, мотоциклах и внедорожных транспортных средствах.

ПММА часто используется как материал для различных имплантатов из-за совместимости с тканями человека. Благодаря своей прозрачности и биосовместимости ПММА применяется в офтальмометрии для замены внутриглазной линзы пациента с катарактой. ПММА используется в качестве костного цемента в ортопедической хирургии. Модуль эластичности подобен природной кости, что дает пациенту более естественное ощущение, чем металлические альтернативы. Преимущества использования ПММА в организме противостоят одному важному недостатку: при отверждении акрила протекает экзотермическая реакция, при выделении тепла от которой может повредиться окружающая ткань.

Совокупность уникальных свойств ПММА делают его одним из самых коммерчески важных акриловых полимеров, доступных на сегодняшний день.

Полимеризация метилметакрилата протекает по радикально-цепному механизму под действием перекисей, тепла и света для интенсификации процесса. Прозрачную матрицу из полиметилметакрилата получают блочной полимеризацией. Схема полимеризации метилметакрилата представлена на рисунке 5.

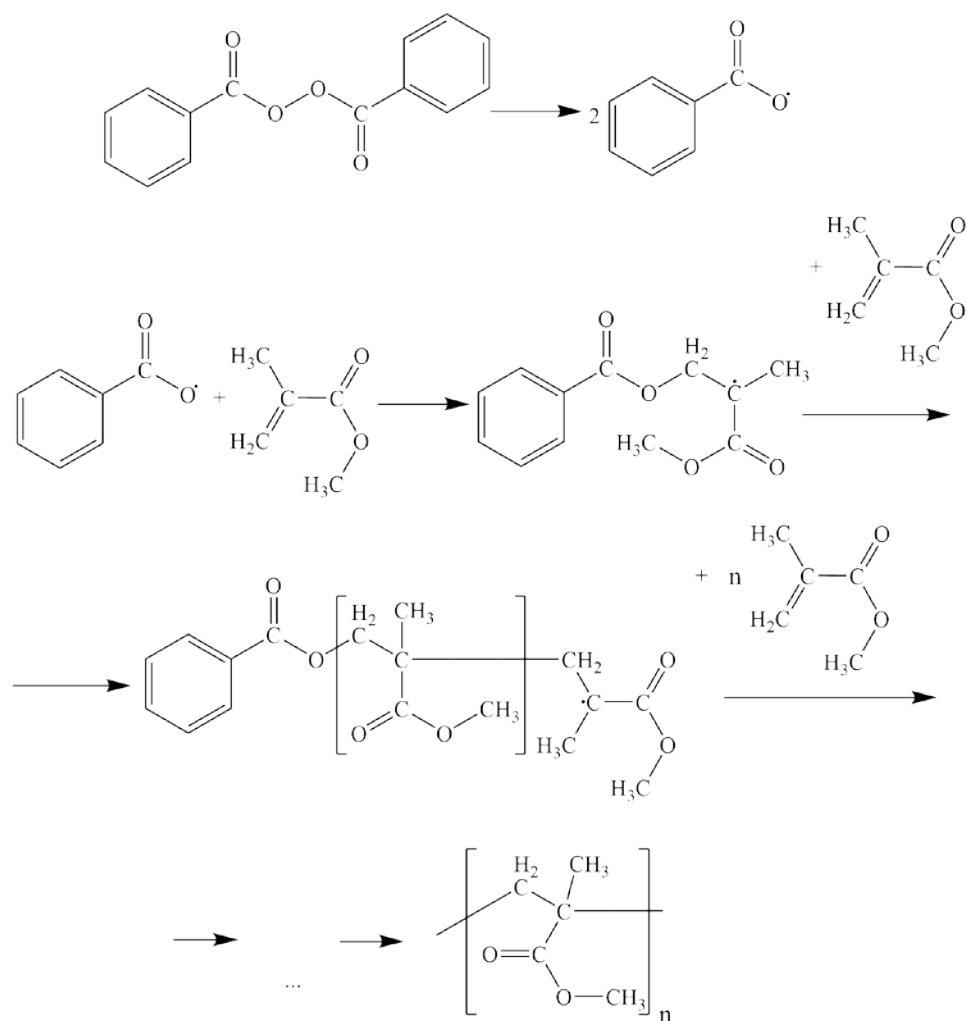
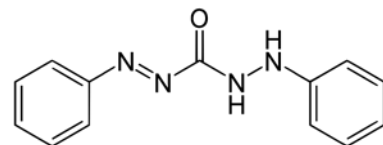


Рисунок 5. Схема радикальной полимеризации метилметакрилата.

Химическая стойкость матрицы определялась ранее. Полиметилметакрилат инертен по отношению ко многим химическим реагентам: к щелочи, водным растворам неорганических солей, слабым кислотам, спиртам, воде, маслам и жирам, в том числе, к автомобильному топливу.

2.1.2 Дифенилкарбазон

Дифенилкарбазон (1,5-дифенилкарбазон, 2-фенилгидразид фенилазомуравьиной кислоты, рисунок б) красно-коричневые кристаллы.



Дифенилкарбазон практически не растворим в воде, растворим в этаноле, хлороформе, дифенилкарбазона.

Получают окислением дифенилкарбазида в щелочной среде с

последующим выделением; в чистом виде взаимодействует с образованием фенолового эфира фенилдиазенкарбоновой кислоты с фенилгидразином при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.3 Дифенилтиокарбазон

Дитизон (дифенилтиокарбазон, фенилазотиомуравьиной кислоты, рисунок 7) – пурпурно-черные кристаллы; не растворимые в воде, малорастворимые в этаноле, диэтиловом эфире, растворим в CHCl_3 . В спектрах поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ 605 и 440 нм. Легко окисляется

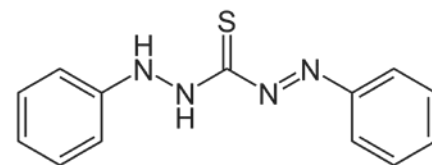


Рисунок 7. Химическая формула дитизона.

кислородом воздуха (особенно в растворах). Получают окислением дифенилтиокарбазида – продукта реакции фенилгидразина с CS_2 или 1,5-дифенил-3-нитроформазана с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Дитизон – реагент для экстракционно-фотометрического определения и концентрирования в виде однозамещенных дитизонатов многих катионов металлов, в том числе одно-, двухвалентной ртути, а также катионов металлоорганических соединений, например RHg^+ .

Для определения Hg^{2+} широко используются реакции комплексообразования, поскольку ртуть легко идентифицировать методом спектрофотометрии в виде окрашенного комплекса, образующегося в результате реакции взаимодействия аналита с органическим веществом, например, с дифенилкарбазоном, в том числе иммобилизованным в полимер.

2.1.4 Ртуть

Ртуть – химический элемент II группы периодической системы. Природная ртуть состоит из семи стабильных изотопов: ^{196}Hg (0,146%), ^{198}Hg (10,02%), ^{199}Hg (16,84%), ^{200}Hg (23,13%), ^{201}Hg (13,22%), ^{202}Hg (29,80%), ^{204}Hg (6,85%). Содержание ртути в земной коре $7,0 \cdot 10^{-6}\%$ по массе, в морской воде $1,03\text{ мг/м}^3$, в атмосфере $2 \cdot 10^{-3}\text{ мг/м}^3$. Ртуть относят к рассеянным элементам – в концентрированном виде в месторождениях находится только 0,02 % всей ртути); в природе встречается в свободном состоянии. Образует более 30

минералов. Основной рудный минерал - киноварь HgS . Минералы ртути в виде изоморфных примесей встречаются в кварце, халцедоне, карбонатах, слюдах, свинцово-цинковых рудах. В обменных процессах гидросферы, литосферы, атмосферы участвует большое кол-во ртути.

Запасы ртути (без стран СНГ) – 500 тысяч тонн, в том числе в Испании – 250, Италии – 100, США – 50, Канаде – 15, Мексике – 15, Турции – 9, Алжире – 8; значительными ресурсами обладают Япония, Боливия, Перу, КНР, Словакия. Содержание ртути в рудах от 0,05 до 6-7 %.

Ртуть – серебристо-белый металл, в парах бесцветный; единственный из металлов жидкий при комнатной температуре. Образует сплавы – амальгамы со многими металлами. Со многими металлами ртуть дает интерметаллические соединения, называемые меркуридами. Ртуть образует два ряда солей – Hg(I) и Hg(II) . Соли Hg(I) существуют в виде димеров, группировка —Hg—Hg— сохраняется как в твердом состоянии, так и в растворе, причем катион Hg^{2+} стоек в водном растворе. Многие соединения ртути летучи, разлагаются на свету, легко восстанавливаются даже слабыми агентами, например, аминами, кетонами, альдегидами.

Ртуть получают главным образом пирометаллургически – окислительно-восстановительным обжигом руд или концентратов при 700-800 °С в печах кипящего слоя, трубчатых, муфельных и др. При обжиге ртуть, находящаяся в основном в руде в виде киновари, восстанавливается до металла ($\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$); в парообразном состоянии она удаляется из зоны реакции с отходящими газами, очищается в электрофильтрах от взвешенных частиц пыли и конденсируется в специальных конденсаторах. Выход ртути более 80 %. Перспективны другие методы: вакуумный обжиг ртутьсодержащего сырья и гидрометаллургическое извлечение ртути выщелачиванием HgS водными щелочными растворами Na_2S или Na_2S_n ($n = 2$ — 4). Образовавшиеся растворы тиосолей ртути подвергают электролизу или цементации Al , Zn , Sb . Для получения технической ртути конденсированный в пирометаллургическом процессе металл фильтруют через пористые

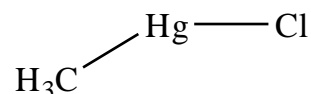
перегородки, керамические фильтры, сукно, замшу и др., последовательно промывают растворами щелочей, азотной кислотой, растворами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и перегоняют. Для получения особо чистой ртути используют четырехстадийное электрохимическое рафинирование в электролизерах с ртутными электродами.

Ртуть используют для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора, а также для полярографов; в производстве ртутных вентилях, газоразрядных источников света (люминесцентных и ртутных ламп), диффузионных вакуумных насосов, контрольно-измерительных приборов (термометров, барометров, манометров и др.); для определения чистоты фтора, а также его концентрации в газах.

2.1.5 Этилмеркурхлорид

Белое кристаллическое вещество со специфическим запахом с химической формулой, приведённой на рисунке 8.

Сравнительно летуч, может попадать в воздух в виде



паров даже при комнатной температуре.

Рисунок 8. Химическая формула

Используется для предпосевной обработки семян зерновых культур.

В таблице 9 приведены основные физические свойства используемых в работе соединений.

Таблица 9 – Физические свойства

Вещество	М, г/моль	Т _{пл} , °С	Растворимость
Полиметил-метакрилат	10 ⁴ -10 ⁶	160	растворим в карбоновых кислотах, сложных эфирах, кетонах, ароматических углеводородах; устойчив в воде, разбавленных растворах щелочей и минеральных кислот, алифатических углеводородах
Дифенил-карбазон	240,2	127	практически не растворим в воде, легко растворим в этаноле, хлороформе, бензоле
Ртуть	200,6	-38,8	
Этил-меркурхлорид (гранозан, церезан)	265,06	192	плохо растворим в воде, хорошо — в горячем этаноле, ацетоне и 10%-м растворе гидроксида натрия

2.2 Методика модифицирования матрицы

Полиметилметакрилатная матрица в виде пластины, полученной блочной полимеризации метилметакрилата, разрезается на пластинки размером 5×7 мм и погружается для статической иммобилизации в раствор:

А) дифенилкарбазона. Раствор дифенилкарбазона готовится следующим образом: 0,25 г дифенилкарбазона помещается в мерную колбу объёмом 50 мл и этиловым спиртом доводится до метки. Концентрация спиртового раствора дифенилкарбазона 0,02 М. Для модифицирования полиметилметакрилатной матрицы 0,5 мл 0,02 М спиртового раствора дифенилкарбазона разбавляется до 5 мл, в полученный раствор погружается полиметилметакрилатная пластинка и при перемешивании происходит физическая сорбция дифенилкарбазона на полимерную матрицу.

Б) дифенилтиокарбазона. Раствор дифенилтиокарбазона готовится следующим образом: 0,0019 г дифенилтиокарбазона помещается в мерную колбу объёмом 100 мл и этиловым спиртом доводится до метки. Концентрация спиртового раствора дифенилкарбазона 0,0007 М. Для модифицирования полиметилметакрилатной матрицы 1 мл 0,0007 М спиртового раствора дифенилтиокарбазона разбавляется до 5 мл, в полученный раствор погружается полиметилметакрилатная пластинка и при перемешивании происходит физическая сорбция дифенилтиокарбазона на матрицу.

Исследование сорбции дифенилкарбазона и дифенилтиокарбазона на полимерную матрицу проводили в статическом режиме, снимая спектры поглощения через определённые промежутки времени. Модифицированные матрицы высушивали фильтровальной бумагой и с помощью спектрофотометра снимали спектры поглощения.

2.3 Построение калибровочной зависимости

Для построения градуировочного графика готовились растворы разных концентраций, содержащие ионы ртути. В мерную колбу загружали навеску 1-водной азотнокислой ртути и доводили до метки

дистиллированной водой. Другие концентрации получали путём разбавления приготовленных растворов.

2.4 Методика определения ртути в модельных объектах

Для проверки калибровочного графика были приготовлены модельные растворы с разным содержанием ионов ртути. В 5 мл модельного раствора помещалась матрица с иммобилизированным комплексообразователем. Раствор перемешивался в течение 15 минут. Затем матрица достаётся, высушивается фильтровальной бумагой и снимается спектр поглощения. Содержание Hg^{2+} оценивается по градуировочному графику.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования рассмотрим целевой рынок и проведём его сегментирование.

Целевым рынком, где в будущем будет продаваться сенсор для определения ртути, являются предприятия, производящие датчики для обнаружения тяжёлых металлов.

Для сегментирования рынка потребителей разработанного датчика предлагаются следующие критерии:

1. Тип предприятия. Конечно, в настоящее время применение ртути в производствах снижается, однако её до сих пор продолжают применять в химической промышленности, металлургии, тяжёлом машиностроении, электротехнике, приборостроении и радиотехники, в горном деле, медицине, сельском хозяйстве.

2. Требования к датчикам – предел обнаружения, диапазон измерений, длительность анализа, анализируемые среды, стоимость.

3. Уровень квалификации специалиста, который будет работать с датчиком (сложность метода анализа, аппаратное оформление) и др.

Из выявленных критериев наиболее значимыми по отношению к нашей разработке выберем следующие пункты: требование к прибору – анализируемая среда, а также уровень квалификации работника (рисунок 18).

		Среда		
		Вода	Воздух	Пища, почва
Уровень квалификации	Профильный (высококвалифицированный) специалист			
	Специалист средней квалификации			
Анализатор ртути RA-915M		iCAP 7400 ICP-OES DUO	Спектрофотометр Evolution 200	

Рисунок. 18. Карта сегментирования рынка датчиков для определения ртути

Разработанный датчик будет привлекательным из-за возможности использования его в разных средах – жидких и твёрдых и специалистом средней категории.

4.1.2 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы – графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Построим диаграмму причин-следствий (рисунок 19).

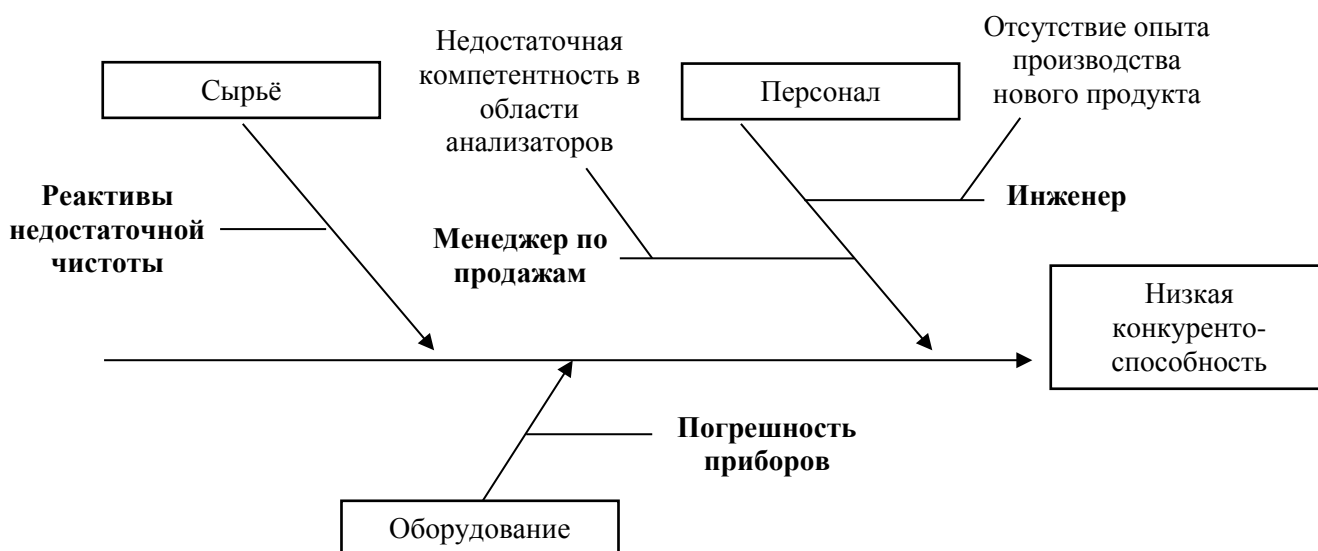


Рисунок 19. Диаграмма причин-следствий Исикавы

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для оценки степени готовности научной разработки к коммерциализации и выяснения уровня собственных знаний для ее

завершения необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (таблица 15).

Таблица 15 - Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	3	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	1
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	1	1
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	1
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	1	1
	ИТОГО БАЛЛОВ	28	27

Для дальнейшего улучшения разработки необходимо тщательная проработка проекта в коммерческом направлении. Так как эта работа не была проведена, перспективность разработки находится на уровне ниже среднего.

4.1.4 Выбор метода коммерциализации объекта исследования

При коммерциализации научно-технических разработок продавец, преследует цель, которая во многом зависит от того, куда в последующем он намерен направить (использовать, вложить) полученный коммерческий эффект. Это может быть получение средств для продолжения своих научных исследований и разработок (получение финансирования, оборудования, уникальных материалов, других научно-технических разработок и т.д.), одноразовое получение финансовых ресурсов для каких-либо целей или для накопления, обеспечение постоянного притока финансовых средств, а также их различные сочетания.

Выделяют следующие методы коммерциализации научных разработок.

1. Торговля патентными лицензиями, т.е. передача третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе. При этом в патентном законодательстве выделяющие виды лицензий: исключительные (простые), исключительные, полные лицензии, сублицензии, опционы.

2. Передача ноу-хау, т.е. предоставление владельцем ноу-хау возможности его использовать другим лицом, осуществляемое путем раскрытия ноу-хау.

3. Инжиниринг как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на

предприятию заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

4. Франчайзинг, т.е. передача или переуступка (на коммерческих условиях) разрешения продавать чьи-либо товары или оказывать услуги в некоторых областях.

5. Организация собственного предприятия.

6. Передача интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия.

7. Организация совместного предприятия, т.е. объединение двух и более лиц для организации предприятия.

8. Организация совместных предприятий, работающих по схеме «российское производство – зарубежное распространение».

Проанализировав перечисленные методы коммерциализации, выбирается инжиниринг, при котором информация об разработанном датчике, способах его получения, методик применения будет предоставлена организации, занимающейся аналитическими приборами, различного рода анализаторами.

4.2 Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

Информация по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научные центры	Получение информации о новом методе анализа для усовершенствования датчика и разработки других средств анализа
Организации пищевой промышленности	Получение простого датчика для определения ртути в рыбных пищевых продуктах
Организации, работающие в сфере защиты окружающей среды	Получение датчика для определения тяжелых металлов в почве, водных объектах окружающей среды.

В таблице 17 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 17 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Создание сенсора для определения ртути
Ожидаемые результаты проекта:	Получение дешёвого и простого датчика на полимерной основе для определения ртути
Критерии приемки результата проекта:	Точность определения Возможность использования для анализа различных сред Стоимость Простота анализа
Требования к результату проекта:	Требование:
	Полимерная основа
	Точность и воспроизводимость
	Отсутствие влияния других веществ

Информация о том, какие специалисты входят в рабочую группу проекта, выполняемые ими функции и трудозатраты в проекте представлены в табличной форме (таблице 18).

Таблица 18 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Волгина Т.Н. доцент отделения химической инженерии	Научный руководитель	Консультации по возникающим вопросам, помощь в работе	
2	Криницына З.В. доцент отделения социально-гуманитарных наук	Эксперт проекта	консультации по разделу финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
3	Король Ирина Степановна	Эксперт проекта	Консультации по разделу социальная ответственность	
4	Посвящённая А.К. магистрант	Работник. Выполняющий основной объём работы по проекту	Разработка датчика	
ИТОГО:				

Ограничения проекта (все факторы, которые служат ограничением степени свободы участников команды проекта), а так же «границы проекта» (параметры проекта, которые не будут реализованы в рамках данной работы) представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения/границы
1 Сроки проекта:	09.2017 – 05.2018
2 Дата завершения проекта	06.2018
3 Прочие ограничения и допущения	Ограничения по времени использования оборудования, ограничения по времени работы участников проекта, ограничения на количество ресурсов

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Планирование состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

В процессе создания иерархической структуры работ структурировано и определено содержание проекта (рисунок 20).



Рисунок 20. Иерархическая структура работ проекта.

4.3.2 Контрольные события проекта

Определены ключевые события проекта, их даты и результаты (таблица 20).

Таблица 20 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка колориметрических сенсоров	01.09.17 – 30.12.17	Отчет, зачет
2	Апробирование сенсоров на реальных объектах	08.01.18 – 30.03.18	Собеседование с руководителем
3	Написание диссертации	01.02.18 – 31.05.18	Диссертация
4	Подготовка демонстрационных материалов и доклада для защиты	13.06.18	Защита диссертации

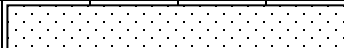





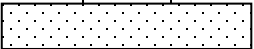




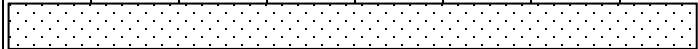







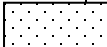


4.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и сетевой графики проекта (таблицы 21,22).

Таблица 21 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Разработка колориметрических сенсоров	85	01.09.17	30.12.17	Посвящённая А.К. Волгина Т.Н.
2	Написание статьи по материалам экспериментальной работы	42	01.11.17	30.12.17	Посвящённая А.К. Волгина Т.Н.
3	Апробирование сенсоров на реальных объектах	59	08.01.18	30.03.18	Посвящённая А.К. Волгина Т.Н.
4	Подготовка к выступлению с докладом на конференции	44	01.04.18	30.05.18	Посвящённая А.К.
5	Написание диссертации	80	01.02.18	31.05.18	Посвящённая А.К.
6	Подготовка демонстрационных материалов и доклада для защиты		01.05.18	15.06.18	Посвящённая А.К.
И т о г о:		310			

Таблица 22 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работ ы (из ИСР)	Вид работ	Испол нители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ												
				2017				2018								
				9	10	11	12	1	2	3	4	5	6			
1	Разработка колориметрических сенсоров	Магистрант, руководитель	121													
																
2	Написание статьи по материалам экспериментальной работы	Магистрант	61													
3	Апробирование сенсоров на реальных объектах	Магистрант, руководитель	90													
																
4	Подготовка к выступлению с докладом на конференции	Магистрант	61													
5	Написание диссертации	Магистрант, руководитель	120													
																
6	Подготовка демонстрационных материалов и доклада для защиты	Магистрант, руководитель	43													
																

 - магистрант,  - руководитель.

4.3.4 Бюджет научного исследования

Расчет стоимости материальных затрат производился по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включены транспортно-заготовительные расходы (5 % от цены). Результаты по данной статье занесены в таблицу 23.

Таблица 23 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Полиметилметакрилат	1 м ²	1	1000	1000
Дитизон	0.01 кг	1	346	346
Дифенилкарбазон	0.01 кг	1	423	423
Нитрат ртути	10 г	1	144	144
Этиловый спирт	5 л	1	1100	1100
Хлороформ	1 л	1	337	337
Азотная кислота	1 л	1	174	174
Соляная кислота	1 л	1	85	85
Гидроксид натрия	1 кг	1	223	223
Гидроксид калия	1 кг	1	300	300
Всего за материалы				4132
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				206,6
Итого по статье C_m				4338,6

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ - в данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производилось по действующим прейскурантам. Стоимость оборудования, используемого при выполнении научного проекта и имеющегося в лаборатории, учитывается в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, сводятся в таблицу 24.

Таблица 24 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1	Весы аналитические*	1	100	2
2	Спектрофотометр*	1	120	1,2
3	pH-метр*	1	80	8
4	Пипетки объемом 0,1 мл	10	0,06	0,6
5	Пипетки объемом 1 мл	10	0,08	0,8
6	Пипетки объемом 5 мл	10	0,075	0,75
7	Колбы мерные 25 мл	5	0,095	0,475
8	Колбы мерные 50 мл	5	0,1	0,5
9	Колбы мерные 100 мл	5	0,1	0,5
10	Стаканы химические 50 мл	5	0,075	0,375
11	Стаканы химические 100 мл	5	0,076	0,38
12	Шпатель металлический	2	0,25	0,5
Итого по статье $C_{об}$				16,08

* - оборудование, имеющееся в лаборатории, расчёт проводился по нормам амортизации.

Основная заработная плата – в статью включена основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, участвующих в выполнении работ по данной теме.

Основная заработная плата руководителя:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d},$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. Дн (таблица 25).

Таблица 25 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Магистрант	Руководитель
Календарное число дней	293	232
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	75	58
- праздничные дни	14	12
Потери рабочего времени		
- отпуск		
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	204	162

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot k_p,$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

$$Z_{м.рук.} = 26300 \cdot 1,3 = 34190 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{дн.рук.}} = \frac{34190 \cdot 10,4}{162} = 2195 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{осн.рук.}} = 2195 \cdot 162 = 355590 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{м.маг.}} = 15656 \cdot 1,3 = 20352 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{дн.маг.}} = \frac{20352 \cdot 10,4}{204} = 1038 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{осн.маг.}} = 1038 \cdot 204 = 211752 \text{ руб.}$$

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 26.

Таблица 26 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	Т _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	26300	-	-	1,3	34190	2195	162	355590
Магистрант инженера оклад	15656	-	-	1,3	20352	1038	204	211752

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала – включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

$$З_{\text{доп.рук.}} = 0,12 \cdot 355590 = 42671 \text{ руб.}$$

$$З_{\text{доп.маг.}} = 0,12 \cdot 211752 = 25410 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{зп.рук.}} = 355590 + 42671 = 398261 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{зп.маг.}} = 211752 + 25410 = 237162 \text{ руб.}$$

В таблице 27 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 27 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Магистрант	Руководитель
Основная зарплата	211752	355590
Дополнительная зарплата	25410	42671
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	237162	398261

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).27,1%

$$C_{\text{внеб.рук.}} = 0,271 \cdot (355590 + 42671) = 107\,929 \text{ руб.}$$

$$C_{\text{внеб.маг.}} = 0,271 \cdot (211752 + 25410) = 64271 \text{ руб.}$$

Научные и производственные командировки – расходы по командировкам научного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

$$C_{\text{ком}} = 0,1 \cdot (237162 + 398261) = 63542 \text{ руб.}$$

Накладные расходы – принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (237162 + 398261) = 508338 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НТИ (таблица 28).

Таблица 28 – Группировка затрат по статьям

Статьи							
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Научные и производственные командировки	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
4338,6	16080	567342	68081	172200	63542	508338	1399922

4.3.5 Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная.

Для выбора наиболее подходящей организационной структуры можно использовать таблица 29.

Таблица 29 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

Наиболее подходящей организационной структурой является проектная (рисунок 21).

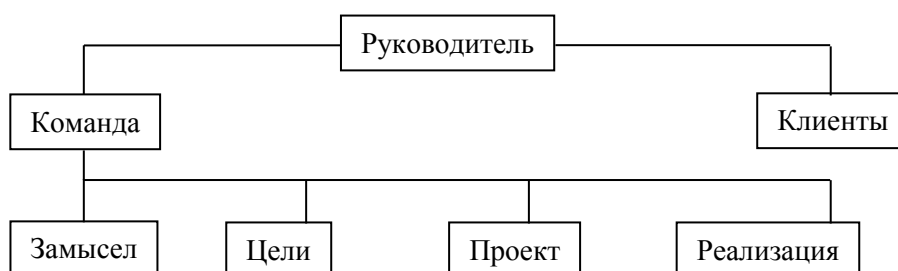


Рисунок 21. Проектная организационная структура работы.

4.3.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (таблица 30).

Таблица 30 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Магистрант	Консультант по ресурсо-эффективности	Консультант по социальной ответственности
Разработка колориметрических сенсоров	Ответственный	Исполнитель		
Апробирование сенсоров на реальных объектах	Ответственный	Исполнитель		
Написание диссертации	Ответственный	Исполнитель	Согласующее лицо	Согласующее лицо

4.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. План управления коммуникациями приведен в таблице 31.

Таблица 31 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Магистрант	Руководителю	Еженедельно
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Магистрант	Руководителю	Еженедельно
3.	О выполнении контрольной точки	Магистрант	Руководителю	Не позже дня контрольного события по плану управления

4.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Информация по данному разделу сведена в таблицу 32.

Таблица 32 – Реестр рисков

Риск	Потен- циальное воздейст- вие	Вероят- ность наступле- ния (1-5)	Влия- ние риска (1-5)	Уро- вень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступ- ления
Спрос	Низкая реализация	2	4	Средний	Усовершенствование датчика	Отказ organiz- аций применять новую разработку

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (таблица 33). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}},$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{\max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Стоимость аналогичного проекта 2 млн рублей, отсюда:

$$I_{\phi}^p = \frac{1399922}{2000000} = 0,7.$$

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p,$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i-го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 32 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО К	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Проект-аналог
Простота использования	0,3	5	3
Низкая стоимость	0,3	5	2
Материалоёмкость	0,2	5	3
Оборудование	0,2	5	2
Итого	1	20	10

$$I_{\text{тек.пр.}} = 0,3 \cdot 5 + 0,3 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 5 = 5.$$

$$I_{\text{пр-аналог}} = 0,3 \cdot 3 + 0,3 \cdot 2 + 0,2 \cdot 3 + 0,2 \cdot 2 = 2,5.$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a}.$$

$$I_{фин}^p = \frac{5}{0,7} = 7,1.$$

$$I_{фин}^a = \frac{2,5}{1} = 2,5.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналога позволяет определить сравнительную эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a}$$

где $\mathcal{E}_{ср}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{7,1}{2,5} = 2,8.$$

Таблица 33 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,7
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	2,5	5
3	Интегральный показатель эффективности	2,5	7,1
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	2,8

Разрабатываемый проект является значительно эффективным по сравнению с аналогичным.

Список публикаций студента

1. Посвященная А. К. Окислительная деструкция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных растворах [Электронный ресурс] // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 27-29 Сентября 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - С. 272-273. - Режим доступа: http://portal.tpu.ru/files/conferences/hightech/2017/Hightech_proceedings-2017.pdf
2. Посвященная А. К., Процесс жидкофазного обезвреживания пестицида гранозан // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 413-414
3. Posvyashennaya A. K., Volgina T. N., Gavrilenko M. A., Naked-eye colorimetric sensors for mercury detection in fish products, Theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the vith International scientific conf. (June 15-17, 2017). – Karaganda: Publ. House of KSU, 2017. – 138 p.
4. Посвященная А. К., Ермолаев Я. Е., Киселёв Е. В., Утилизация полимерных отходов из полилактида // Современные проблемы химической науки и фармации: сборник материалов VI Всероссийской конференции с международным участием, Чебоксары, 23-24 Ноября 2017. - Чебоксары: ЧГУ, 2017 - С. 179-180.
5. Посвященная А. К. Обезвреживание химических и токсичных отходов [Электронный ресурс] // Россия молодая: сборник материалов IX Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием, Кемерово, 18-21 Апреля 2017. - Кемерово: КузГТУ , 2017 - С. 1-4. - Режим доступа: <http://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/RM/2017/RM17/pages/sections.htm>

6. Посвященная А. К., Волгина Т. Н., Гавриленко М. А., Твердофазное спектрофотометрическое определение ионов ртути (II) с использованием дифенилкарбазона // Химия в интересах устойчивого развития. - 2018 - Т. 26 - №. 1. - С. 55-59